

**Die Phasenbeziehungen der Pyroxene
im System
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - FeSiO_3**

Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Dr. Roland Schwab

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Nägele u. Obermiller)
1969

Dekan: Prof. Dr.F.Tichy
1.Berichterstatter: Prof. Dr.Th.Ernst
2.Berichterstatter: Prof. Dr.K.Brodersen
3.Berichterstatter: Prof. Dr.H.Göhr

Tag des Colloquiums: 12.11.1969
Tag der Antrittsvorlesung: 3.12.1969

Sonderdruck aus: Fortschr. Miner. 46 (1969) 188 - 273

Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - FeSiO_3

Von

ROLAND G. SCHWAB

Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
(Vorstand: Prof. Dr. TH. ERNST)

Mit 37 Abbildungen und 6 Tabellen im Text



Abstract

The aim of this study was to get more information about the phase relations of pyroxenes in the "quadrilateral" with special consideration both of pure MgSiO_3 and of the orthopyroxenes in the system $\text{MgSiO}_3\text{--FeSiO}_3$. Moreover the position of pigeonite should be cleared up.

Besides the classical quenching technique there were applied high-temperature-x-ray-methods as well as thermal analyses. To get defined partial pressures of oxygen "oxygen-buffers" were used.

The detailed investigation of the polymorphism of the Mg-metasilicate shows, that its behavior very strongly depends on its exact chemical composition. Especially the addition of a flux will cause significant alterations in the stability of the respective phases. In this connection above all the influence of LiF was scrutinized, because this compound since long is known to facilitate the synthesis of Mg-pyroxenes and therefore has been utilized by many investigators.

It could be demonstrated that LiF considerably affects the transition-temperatures and the transformation enthalpies. Thus conclusions with respect to pure MgSiO_3 are possible only by extrapolation. At any rate the results obtained with mineralized pyroxenes cannot be related to the pure phases without more ado.

Additionally ferruginous enstatites are by no means a suitable starting material to clear up the polymorphism of pure MgSiO_3 , because iron already in the "bronzite region" fully changes the polymorphism of the pyroxenes. The very contradicting results on the MgSiO_3 -problem in literature certainly are caused to a great extent by the application of either mineralized or ferruginous starting materials. Even with pure MgSiO_3 the way of its synthesis and its thermal history influences the polymorphic behavior of the respective preparation.

Exact and reproducible results are obtained only on the basis of well-crystallized substances, the synthesis of which turned out to be difficult. Fine-grained samples, especially such with excess silica in which the grains are stunted, as „highly active" powders exhibit a different behavior. An example for this is the stabilization of protoenstatite by excess silica down to room temperature.

In well-crystallized MgSiO_3 it could clearly be shown both by x-ray and by thermoanalytical methods, that the (rhombic) protoenstatite forms the stable high-temperature-modification of MgSiO_3 above 1250°C . Moreover the existence of a further high-temperature polymorph of yet unknown structure could be ascertained. The x-ray-powder pattern of this phase is very similar to that of protoenstatite but clearly can be discerned from it by additional reflections partly forbidden in the space group Pbn.

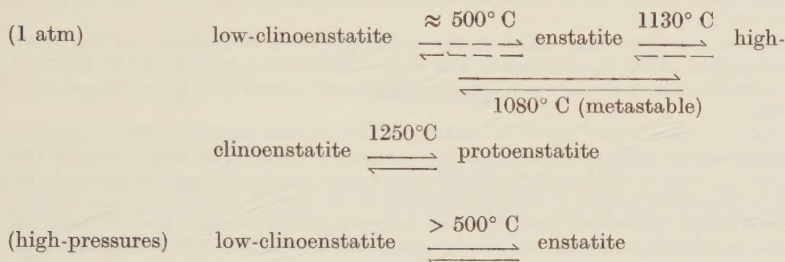
This polymorph is metastably formed from low-clinoenstatite at 1080°C and in a stable transformation from rhombic enstatite at 1130°C . Because of its physico-chemical behavior it was named "high-clinoenstatite".

The transitions, characterized by strong hysteresis, can be demonstrated excellently in samples containing up to 5% LiF, too. At the presence of LiF the reversi-

bility of the enstatite/high-clinoenstatite inversion could be proved even at cooling- or heating-rates of about 20° C per minute. Cooling of protoenstatite will always lead to low-clinoenstatite, if these rates are applied.

A quantitative measuring of the transformation enthalpies revealed, that the rhombic enstatite is the phase of higher enthalpy with respect to low-clinoenstatite, which must have a real field of stability below that of enstatite. Thermodynamic reflections led to the assumption, that the inversion point should be at a temperature of about 500° C, where the transformation rates are too slow to prove it by experiment. This result is in good agreement with the extrapolations made on the basis of high-pressure experiments.

Consequently the polymorphic relations of MgSiO_3 at 1 atm and at high pressures may be skeletonized in the following way:

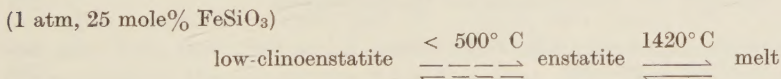


Increasing amount of iron causes a marked widening of the orthopyroxene-field to higher temperatures. In the bronzite region this pyroxene is the stable phase up to the temperature of beginning melt and easily can be synthesized just below the solidus. The high-phases protoenstatite and high-clinoenstatite become instable and vanish in the same way as they do in pure MgSiO_3 with increasing pressure.

At the Mg-side of the system the transitions can still be demonstrated by DTA-methods. However, there have to be taken into consideration alterations of the iron content and thus of the inversion temperatures as a function of temperature at $p_{\text{O}_2} = 10^{-0.7} \text{ atm} = \text{const.}$ These effects can be demonstrated by experiment and by theoretical calculations.

The transformation of bronzites to protoenstatite above about 1250° C, which was described by several authors therefore is not a real polymorphic transition but an oxidative reaction under formation of some new metasilicate poorer in iron and exhibiting a transformation behavior according to its new iron content.

The measuring of the transformation enthalpies is not absolutely reliable because of the variations in iron content mentioned above. Nevertheless it may be assumed, that in this region the field of the orthopyroxene is not only extended to higher temperatures but also to lower ones. In this respect the influence of iron on the polymorphism of Mg-pyroxenes is fully different from that of high pressures which have the opposite effect. Therefore the maximum of stability of the orthopyroxene phase has to be expected in the system $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$ at 1 atm. For a pyroxene of 25 mole% FeSiO_3 the following polymorphism can be given:



Above a content of 35 mole % FeSiO_3 the syntheses of orthopyroxenes near the solidus is no more possible. It depends on the cooling rate if orthopyroxenes (slow cooling) or low-clinopyroxenes (rapid cooling or quenching) are formed. This finding makes it probable, that the fields of orthopyroxene and low-clinopyroxene are superimposed by some kind of yet unknown high-temperature-polymorph in this part of the $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$ system. A detailed investigation will be possible not sooner than high-temperature-x-ray-diffractometers are available which enable x-ray-studies

under defined pressures of oxygen. Nevertheless on the basis of the results mentioned above important improvements in the phase-diagram of the MgSiO_3 — FeSiO_3 -system could be performed.

The investigation of the influence of calcium on the orthopyroxenes within the "orthopyroxene maximum" led to very surprising results: the syntheses of orthopyroxenes turned out to be possible up to a content of 10 mole% CaSiO_3 just below the solidus. The phase border low-clinoenstatite/orthopyroxene, respectively pigeonite/orthopyroxene is shifted so markedly to higher temperatures that the reversibility of the pigeonite/orthopyroxene transition could be demonstrated by experiment. In this region of the quadrilateral the orthopyroxene forms a high-phase with respect to low-clinoenstatite or pigeonite, which are the low-phases of distinctly higher density. Between 10 mole% CaSiO_3 and about 25 mole% CaSiO_3 there only pigeonitic pyroxenes of the space group $\text{P2}_1/\text{c}$ could be identified. At higher contents only diopsidic pyroxenes can be found.

Analogous relations exist right of the "orthopyroxene maximum" in the more ferruginous region of the quadrilateral. The only difference is, that here the fields of orthopyroxenes or pigeonites are probably partly superimposed by a high-temperature modification.

Left of the "maximum" up to 10 mole% CaSiO_3 several polymorphic transitions could be detected by DTA-methods, but they are not yet studied by x-ray methods in detail. Above a content of 10 mole% CaSiO_3 there only pigeonitic pyroxenes could be identified in the whole range of temperature (up to 25 mole% CaSiO_3 !). There seems to be a small stripe within the quadrilateral, where pigeonites respectively pyroxenes of the space group $\text{P2}_1/\text{c}$ are the only stable phase over a wide range of iron content. At higher contents of calcium always diopsidic pyroxenes appear.

Unmixing of pyroxene-phases could be proved experimentally only up to a content of 15 mole% FeSiO_3 .

It is shown, that these experimental results are in good agreement with recent petrographic studies on the pyroxene problem.

Inhaltsübersicht

Einleitung	191
I. Der Polymorphismus des Mg-Metasilikates MgSiO_3	195
1. Literaturübersicht — bisherige Ergebnisse	195
2. Eigene Untersuchungen	198
a) Hochtemperatur-Röntgenverfahren	198
b) Thermoanalytische Untersuchungen	207
c) Der Einfluß von Flußmitteln auf die Polymorphie des MgSiO_3 unter besonderer Berücksichtigung des LiF	209
d) Quantitative kalorimetrische Messungen	212
e) Thermodynamische Ausdeutung der Ergebnisse	215
II. Das System MgSiO_3 — FeSiO_3	223
1. Bisherige Ergebnisse	223
2. Die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdruckes bei hohen Temperaturen	224
3. Synthese und Untersuchung der Mg,Fe-Pyroxene	229
III. Phasenbeziehungen der Ca,Mg,Fe-Pyroxene	236
1. Bisherige Ergebnisse	236
2. Die Orthopyroxent/Pigeonit-Beziehungen	237
3. Die Mischungslücke der monoklinen Ca-Pyroxene der Raumgruppen $\text{P2}_1/\text{c}$ und $\text{C2}/\text{c}$	241
4. Phasenbeziehungen der Ca-Pyroxene außerhalb des „Orthopyroxen-Maximums“	243
5. Folgerungen für die Pyroxenkristallisation in natürlichen Magmen	245
Zusammenfassung	246

Anhang — Experimentelle Unterlagen	249
A. Thermoanalyse des pseudobinären Schnittes $Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$ — $CaMg_{0,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$	249
B. Thermochemische Ausgangsdaten	250
C. Röntgen-Goniometeraufnahmen der $MgSiO_3$ -Polymorphen und der Ca-Pyroxene	251
D. Hochtemperatur-Filmaufnahmen	258
E. Optische Daten	262
F. Thermochemische Berechnungen	263
G. Röntgendiagramme	268
Literatur.	270

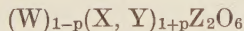
Einleitung

Wir kennen zahlreiche Verbindungen, die sich gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung formal als Salze der Metakieselsäure $(H_2SiO_3)_\infty$ auffassen lassen. Die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder kann in diesen Metasilikaten ringförmig und kettenförmig erfolgen, so daß sich einmal Inselsilikate, zum anderen Kettensilikate ergeben. Je nachdem wie die einzelnen Tetraeder in der Kette angeordnet sind, resultieren verschieden gebaute Anionenkomplexe.

Die einfachste Möglichkeit einer identischen Anordnung jedes einzelnen Tetraeders in der Kette ist bei den Metasilikaten nicht realisiert. Diese Art der Verknüpfung ist jedoch bei den homologen Metagermanaten bekannt. Der Fall, daß sich jeweils die zweiten Tetraeder in ihrer Lage im Raum entsprechen ist dagegen häufig gegeben: die Kettensilikate, denen dieses Bauschema des Anions zugrundeliegt, bezeichnet man gemeinhin als Pyroxene, alle höheridentischen als Pyroxenoide.

Gemäß der Geometrie des SiO_4 -Tetraeders beträgt bei den Pyroxenen die Identität in Kettenrichtung etwa 5,3 Å. Die Silikatketten werden untereinander durch die verschiedenartigsten Kationen zusammengehalten, die nach Ladung und Größe die spezifische Lage der Anionenkette bedingen, so daß es zum Auftreten zahlreicher Pyroxenarten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung kommt.

Nach einem Vorschlag von H. H. HESS läßt sich die Pyroxengruppe durch die allgemeine Formel



beschreiben, wobei $W = Ca^{2+}, Na^+, X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Li^+$, $Y = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{3+}$ und $Z = Si^{4+}, Ge^{4+}, Al^{3+}$ repräsentieren und p bei den monoklinen Pyroxenen von 0 bis 1 variiert. Weil auch bei konstanter chemischer Zusammensetzung im allgemeinen mehrere energetisch nur geringfügig unterschiedene räumliche Anordnungen möglich sind, treten darüber hinaus zahlreiche polymorphe Phasenübergänge in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf.

Entsprechend der relativen Häufigkeit der zur Bildung von Pyroxenen erforderlichen Elemente, besonders des Siliciums, Eisens, Magnesiums und

Calciums in Erdkruste und Erdmantel, bildet diese Mineralfamilie eine der wichtigsten Gruppen gesteinsbildender Silikate: Pyroxene treten als wesentliche Komponenten in fast allen Eruptivgesteinen auf; sie werden darüber hinaus auch in einer Reihe von metamorphen Gesteinen angetroffen. Die am häufigsten auftretenden Varietäten kann man auffassen als Mischglieder des Vierkomponentensystems $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Diopsid)- $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (Hedenbergit)- MgSiO_3 (Enstatit)- FeSiO_3 (Ferrosilit).

A. POLDERVAART u. H. H. HESS haben 1951 eine Nomenklatur dieser Mischglieder im sog. „Pyroxentrapez“ vorgeschlagen, die heute allgemein anerkannt ist (Abb. 1).

Die im „Pyroxentrapez“ auftretenden natürlichen Pyroxene lassen sich grob unterteilen in solche mit rhombischer Symmetrie, sog. Orthopyroxene, die im wesentlichen auf das Teilsystem MgSiO_3 - FeSiO_3 beschränkt sind, und in monokline Pyroxene, die den gesamten Rest ausmachen. Die Pyroxene spielen in der Petrologie z. B. für die Sippeneinteilung der magmatischen Gesteine eine wichtige Rolle. Da sie sehr spezifisch auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und auf die jeweiligen p, T-Bedingungen in ihrem Entstehungsraum reagieren, können wir aus ihnen wichtige Anhaltspunkte über die Entstehung und Entwicklung pyroxenführender Gesteine z. B. der Basalte (vgl. TH. ERNST) gewinnen. Aus diesem Grunde sind die Pyroxene in den letzten Jahren mehr und mehr in den Brennpunkt der petrologischen Forschung gerückt, wobei vor allem die Phasen des Pyroxentrapezes im Vordergrund stehen. Zahlreiche Forscher haben sich hier besonders mit der Untersuchung der Randsysteme befaßt, wobei naturgemäß das experimentell leichter beherrschbare eisenfreie Teilsystem $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ als erstes bearbeitet wurde. Die erste detaillierte Studie stammt von E. T. ALLEN, W. P. WHITE, F. E. WHRIGHT u. E. S. LAR-

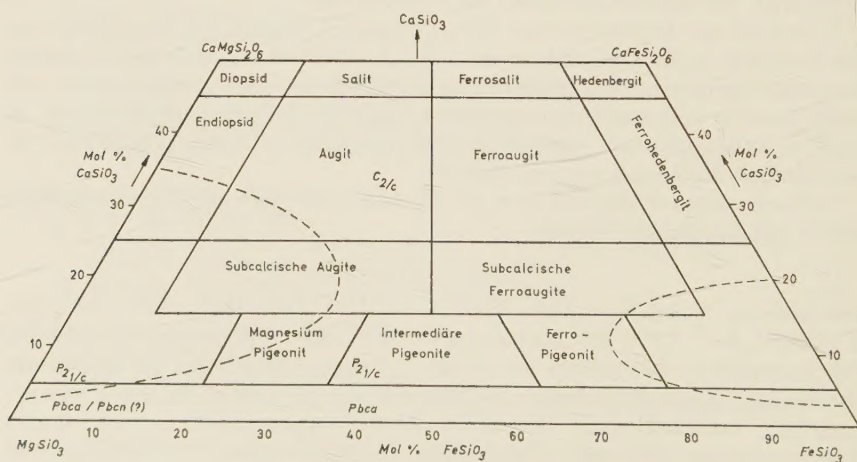


Abb. 1. Nomenklatur der Pyroxene im „Pyroxentrapez“ nach A. POLDERVAART u. H. H. HESS. Pyroxene, die in der Natur nicht angetroffen werden, sind durch eine unterbrochene Linie umgrenzt.

SEN aus dem Jahre 1909, wobei das MgSiO_3 -Endglied vor allem auch wegen seiner Bedeutung für Keramik und Technik schon über 50 Jahre vorher im Jahre 1851 von EBELMEN dargestellt und untersucht wurde. Die Phasenbeziehungen im System Enstatit-Diopsid bei 1 atm können nach den jüngsten Untersuchungen von L. ATLAS, I. KUSHIRO u. J. F. SCHAIRER sowie F. R. BOYD u. J. F. SCHAIRER mit Ausnahme des MgSiO_3 -Endgliedes und des angrenzenden Bereiches weitgehend als geklärt gelten, während die Untersuchungen bei höheren Drucken noch andauern (I. KUSHIRO). Als wesentlichstes Ergebnis gilt der Nachweis einer Mischungslücke zwischen MgSiO_3 und $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ im Subsolidus-Bereich, ein Befund, der mit den petrographischen Studien über Kristallisationsfolgen von Pyroxenen in gutem Einklang steht.

Die Schwierigkeiten bei der experimentellen Beherrschung von eisenhaltigen Silikatschmelzen behinderten lange die Bearbeitung der eisenhaltigen Teilsysteme. Erst nachdem N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER 1932 eine Synthesemethode unter Verwendung von Eisentiegeln entwickelt hatten, wurden in rascher Folge die Systeme $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{FeSiO}_3$ (N. L. BOWEN, J. F. SCHAIRER u. E. POSNJAK 1933) und $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ (N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER 1935) untersucht, während das System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ erst 1962 von A. C. TURNOCK bearbeitet wurde, der zur Einstellung definierter Sauerstoffpartialdrucke CO_2/CO -Gemische verwendete. Systematische experimentelle Untersuchungen über die Phasenbeziehungen von Pyroxenen im Inneren des „Trapezes“ liegen meines Wissens mit Ausnahme der Arbeiten von H. GÜSSREGEN sowie von H. S. YODER JR., C. E. TILLEY u. J. F. SCHAIRER noch nicht vor; ausführliche petrographische Studien über die Pyroxen-Relationen in natürlichen Gesteinen sind jedoch schon seit längerem bekannt (vgl. I. D. MUIR 1951; G. M. BROWN 1957).

Besondere Schwierigkeiten bereitete bei den „Randsystemen“ die Klärung der Phasenbeziehungen am reinen MgSiO_3 und im System $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. Hier waren hinsichtlich der Stellung der rhombischen Orthopyroxene im Phasendiagramm erhebliche Diskrepanzen zum natürlichen Befund aufgetreten. Während N. L. BOWEN und J. F. SCHAIRER den rhombischen Pyroxen als Tieftemperaturphase ansahen, mit einer maximalen Stabilität beim reinen MgSiO_3 ($T_U = 1140^\circ \text{C}$) und mit abnehmender Stabilität bei zunehmendem Eisengehalt ($T_U = 955^\circ \text{C}$ mit 88 Gew. % FeSiO_3), zeigte die Kristallisationsfolge natürlicher Basalte, daß eisenhaltige Orthopyroxene mit Sicherheit auch oberhalb der von den genannten Autoren bestimmten Inversionstemperaturen aus der Schmelze kristallisierten (vgl. H. KUNO) und häufig als primäre Pyroxene, gefolgt von monoklinen, auftreten (Th. ERNST u. G. SCHORER).

Bemerkenswert ist ferner, daß N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER die Synthese von Orthopyroxenen in keinem Falle gelungen war, so daß sie ihre Untersuchungen unter Verwendung von natürlichem Material durchführen mußten. Während sie bei der Synthese immer monokline Mg, Fe-Pyroxene erhielten, findet man in der Natur praktisch ausschließlich rhombische. Nur in einem Falle wurde das Auftreten der entsprechenden monoklinen Modifikation in einem terrestrischen Vorkommen beschrieben (W. B. DALLWITZ, D. H. GREEN u. J. F. THOMPSON).

Eine Erklärung für diese Diskrepanz ergibt sich aus der Synthesemethode: Die Verwendung von Eisentiegeln bei der experimentellen Untersuchung von Eisensilikaten beschränkt die Reaktionszeiten vor allem bei höheren Temperaturen erheblich. So betrug die Versuchsdauer von N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER teilweise nur 5–10 min., eine Haltezeit, die das Einstellen stabiler End- bzw. Gleichgewichtszustände in den meist sehr träge reagierenden Silikatsystemen nur in Ausnahmefällen gewährleistet.

Erstaunlicherweise gelang die Darstellung der Orthopyroxene auch nicht mit dem moderneren Verfahren der Einstellung def. Sauerstoffpartialdrucke über homogene Gasgleichgewichte (CO_2/H_2), wie die thermodynamischen Untersuchungen von R. H. NAFZIGER u. A. MUAN (1967) zeigten. Erst die Anwendung der sog. Puffermethode, die im weiteren noch beschrieben wird (vgl. R. G. SCHWAB 1967), ermöglicht die mühelose Einstellung def. Sauerstoffpartialdrucke bei beliebig hohen Temperaturen und bei praktisch beliebig langen Reaktionszeiten. Darüber hinaus stehen uns durch die Anwendung von Hochtemperatur-Röntgenverfahren, Hochtemperatur-DTA und -DDK, sowie Höchstdruckapparaturen, Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die erfolgversprechend bei der Bearbeitung der Pyroxensysteme eingesetzt werden können. Insgesamt schien es dringend erforderlich, die Phasenbeziehungen im System $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$, vor allem bezüglich der Stellung der Orthopyroxene, zu überprüfen. Darüber hinaus ist es das vornehmliche Ziel der vorliegenden Arbeit, die Relationen der Orthopyroxene zu den Pyroxenen im Pyroxentrapez, insbesondere die Beziehungen Orthopyroxen/Pigeonit, sowie die Stellung der Pigeonite im Trapez einer Klärung näher zu bringen.

Abb. 2 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten synthetischen Pyroxene.

Den Ausgangspunkt hierfür bildet zweckmäßigerweise eine Klärung der auch heute noch umstrittenen Phasenbeziehungen am reinen Mg-Metasilikat MgSiO_3 .

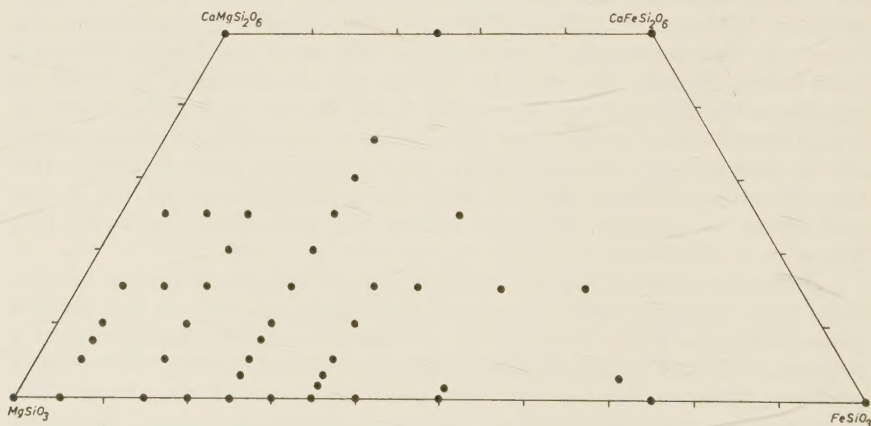


Abb. 2. Zusammensetzung der in vorliegender Arbeit untersuchten synthetischen Pyroxene.

Auf eine eingehende Besprechung und Diskussion der sehr umfangreichen petrographischen Literatur zu den hier experimentell ermittelten Phasenbeziehungen der genannten Pyroxene soll nach Möglichkeit verzichtet werden.

I. Der Polymorphismus des Mg-Metasilikates MgSiO_3

1. Literaturübersicht — bisherige Ergebnisse

MgSiO_3 als ein Eckpunkt des Pyroxentrapezes nimmt gegenüber den anderen Endgliedern eine gewisse Sonderstellung ein, da es als wichtiges technisches Produkt schon frühzeitig Gegenstand intensiver Forschungen war, die allerdings nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen führten. Dieser Befund erklärt sich vor allem aus der Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien, sowohl bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung als auch ihrer thermischen Vorgeschichte, wie im weiteren dargelegt werden soll.

Entsprechend der eingehenden Bearbeitung des MgSiO_3 -Problems ist die darüber existierende Literatur umfangreich. Sie wurde in den vergangenen Jahren mehrfach in gesonderten Arbeiten von K. H. SCHÜLLER (1963), M. KOLTERMANN (1964), W. KRÖNERT, H. E. SCHWIETE u. A. SUCKOW (1964) sowie K. NIESEL u. K. J. LEERS (1969) zusammengestellt und vor allem aus keramischer Sicht behandelt. Es kann daher auf eine neuerliche eingehende Darlegung der Literatur verzichtet werden. Nur soweit notwendig seien die wichtigsten Arbeiten und die resultierenden Probleme dargelegt.

Während sich abgesehen von einigen früheren Arbeiten praktisch alle Autoren einig sind über das rhombische MgSiO_3 , den sog. Enstatit, der die stabile Tieftemperaturmodifikation bilden soll, herrscht in der Literatur Uneinigkeit über die Stellung des monoklinen Klinkenstatits sowie des Protoenstatits im Phasenschema. Letzterer war 1930 von H. HARALDSEN bei eingehenden röntgenographischen Untersuchungen über die Talkzersetzung als neue Modifikation des MgSiO_3 sichergestellt worden. Seit diesem Zeitpunkt sind die Existenzgebiete und die strukturellen Beziehungen des Klinkenstatits und des Protoenstatits umstritten. Bei vollkommener Einigkeit über die Stellung des rhombischen Enstatits als Tiefphase sehen die einen Protoenstatit als die stabile Hochtemperaturmodifikation an. Klinkenstatit sei demgemäß eine metastabile Phase, die sich beim Abschrecken aus Protoenstatit bildet. Diese Meinung wurde erstmals von W. R. FOSTER (1951) auf Grund von Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen vertreten und ist im weiteren von L. ATLAS (1952), J. F. SARVER u. F. A. HUMMEL (1962) u. a. bestätigt worden.

Dem gegenüber steht die Auffassung, daß Klinkenstatit die stabile Hochtemperaturmodifikation bildet. Protoenstatit sei ein metastabiles Produkt, das hauptsächlich bei der thermischen Zersetzung von Talk entstehe und in monotroper Reaktion in Klinkenstatit übergehe. Diese Theorie über den Polymorphismus des MgSiO_3 wurde zuletzt von W. LINDEMANN (1961) ebenfalls auf der Grundlage von Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen vertreten und steht im Einklang mit den Ergebnissen von H. HARALDSEN, E. THILO (1937), W. EITEL u. H. KEDESZY (1943) u. a.

Abgesehen von diesen divergierenden Theorien zeigen sich bei allen Autoren erhebliche Unterschiede im Hinblick auf die wechselseitigen Umwandlungspunkte der einzelnen Modifikationen.

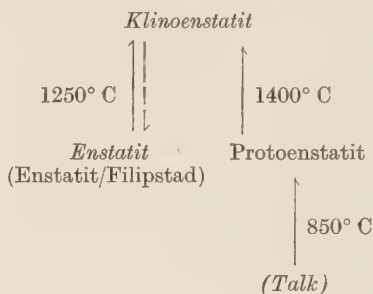
Einen interessanten Aspekt bietet die in den letzten Jahren experimentell erzielte Umwandlung von Enstatit in Klioenstatit bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken, über die C. B. SCLAR, L. C. CARRISON u. C. M. SCHWARTZ (1964) [T_U in $^{\circ}\text{C} = 538 + 3,29 p$ (kb)] sowie F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND (1965) [T_U in $^{\circ}\text{C} = 630 + 2,6 p$ (kb)] berichten. Teilweise wird angenommen, daß diese Umwandlung auf „shear stress“ zurückzuführen sei (V. TROMMSDORF u. H. R. WENK; J. STARKEY, J. L. MUNOZ).

Im folgenden sind die konkurrierenden Ansichten über die Phasenbeziehungen des MgSiO_3 bei 1 atm gemäß den vorgenannten Autoren schematisch niedergelegt. Das verwendete Ausgangsmaterial ist dabei in Klammern angegeben; die als stabil angesehene Modifikation ist kursiv gesetzt.

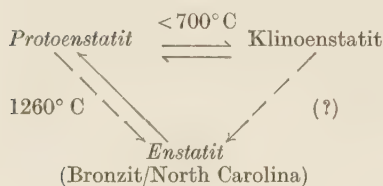
N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER (1935)



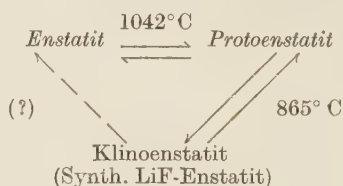
W. LINDEMANN (1961)



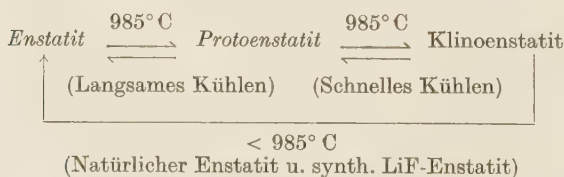
W. R. FOSTER (1951)



J. F. SARVER u. F. R. HUMMEL (1962)



L. ATLAS (1952)



Beachtenswert sind hier vor allem die unterschiedlichen Umwandlungspunkte, die von den jeweiligen Autoren für den gleichen Phasenübergang angegeben werden:

So legt z. B. W. R. FOSTER den Übergang von Enstatit in Protoenstatit auf eine Temperatur von 1260°C , während L. ATLAS hierfür 985°C angibt. Es wird im weiteren gezeigt werden, daß diese Diskrepanzen ihre Erklärung in der unterschiedlichen Beeinflussung der entsprechenden polymorphen Übergänge durch Li^{+} und Fe^{2+} finden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß offensichtlich keiner der genannten Autoren zur Klärung der Polymorphie des Mg-Metsilikates reines MgSiO_3 verwendet hat. Vielmehr wurden aus dem polymorphen Verhalten von MgSiO_3 -Mischkristallen unzulässige Rückschlüsse auf die reine Phase gezogen.

Analoge Differenzen wie im Falle der Phasenbeziehungen herrschen bezüglich der Kristallstrukturen der Polymorphen des MgSiO_3 . Während wieder Einmütigkeit besteht über die Struktur des rhombischen Enstatits, die erstmals von B. E. WARREN u. D. J. MODELL (1930) an einem natürlichen Hypersthen geklärt und später von W. LINDEMANN (1961) an einem natürlichen Enstatit (aus Filipstad) bestätigt wurde, herrscht Uneinigkeit über die Strukturen des Klinoenstatits und des Protoenstatits. Bei der Strukturanalyse des Klinoenstatits kommen zwar W. LINDEMANN und N. MORIMOTO, D. E. APPLEMAN u. H. T. EVANS JR. zu den fast gleichen Gitterkonstanten und zu den Raumgruppen $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}_{21/n}$ bzw. $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}_{21/c}$ ¹, es ergeben sich jedoch Unterschiede in den Atomlagen (vgl. R. G. SCHWAB). Völlige Uneinigkeit herrscht bezüglich der Struktur des Protoenstatits. Während J. V. SMITH (1959) in Anlehnung an einen hypothetischen Strukturvorschlag von L. ATLAS diesem Polymorphen die rhombische Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{14} - \text{Pben}$ zuschreibt, kommt W. LINDEMANN (1961) zur Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}_{21/n}$. Während letzterem aus Talk gewonnene — durch überschüssiges SiO_2 stabilisierte — „Einkristalle“ (bzw. orientierte Einlagerungen von Protoenstatitkriställchen in eine SiO_2 -Matrix) zur Verfügung standen, war J. V. SMITH auf Pulverpräparate angewiesen, die aus MgSiO_3 -Glas hergestellt wurden und nach den Angaben dieses Autors auch Klinoenstatit enthielten. Die von W. LINDEMANN angegebenen optischen Daten stehen mit der von ihm festgestellten monoklinen Symmetrie im Einklang [schiefe Auslöschung auf (010); gerade Auslösung auf (100)]².

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß im folgenden in Anlehnung an H. HARALDSEN unter dem Begriff Protoenstatit immer die Phase verstanden werden soll, die beim Brennen von Talk entsteht. Der Name bezieht sich also zunächst auf ein technisches Produkt, das vor allem durch einen Überschuß an SiO_2 gekennzeichnet ist.

Die wichtigsten in der Literatur angegebenen kristallographischen Daten für die MgSiO_3 -Modifikationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

¹) Die Beziehungen zwischen den Raumgruppen $\text{C}_{2/c}$, $\text{P}_{21/c}$ und $\text{P}_{21/n}$ sind im Anhang erläutert.

²) Eingehende Untersuchungen zur Klärung dieser Streitfrage werden z. Z. am hiesigen Institut unter Verwendung von Talk-einkristallen (bzw. deren Temperprodukten) durchgeführt. Nach B. PERDIKATIS (freundl. mündl. Mitt.) weisen die erhaltenen Einkristallaufnahmen eindeutig auf rhombische Symmetrie des Protoenstatits hin. Raumgruppe: Pben !

2. Eigene Untersuchungen

a) Hochtemperatur-Röntgenverfahren

Um die Stabilitätsbereiche der Polymorphen des MgSiO_3 zu klären, schien es notwendig vom reinen Präparat auszugehen, also einem Produkt, das aus den Oxiden im Verhältnis $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ dargestellt werden kann. Hierbei entsteht primär Olivin neben Cristobalit, die jedoch nach längeren Reaktionszeiten oberhalb 1400°C in das Metasilikat überführt werden können. Um homogene Phasen zu erhalten ist mehrmaliges Vermahlen im Verlaufe des Syntheseprozesses erforderlich.

Nach anschließender Temperung zwischen 950°C und 1000°C erhält man im allgemeinen reines MgSiO_3 , in dem weder röntgenographisch noch optisch Olivin bzw. Cristobalit nachgewiesen werden können. Die in dieser Weise gewonnenen Kristalle sind monoklin und entsprechen optisch und röntgenographisch dem Klinoenstatit. Durch Erhitzen läßt sich dieser bei etwa 1250°C in Protoenstatit überführen, der bis zum Zersetzungspunkt des Metasilikates bei 1555°C unverändert erhalten bleibt, wie entsprechende Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen zeigen. Die in diesem Temperaturbereich erhaltenen Röntgenaufnahmen sind vollkommen identisch mit denen des aus Talk gewonnenen Protoenstatits, so daß diese Benennung für die Hochtemperaturphase des reinen MgSiO_3 als korrekt angesehen werden kann. Zum Vergleich sind die Röntgendiagramme von aus Talk dargestelltem Protoenstatit und ein bei 1450°C durch Aufheizen von Klinoenstatit erhaltenes in Abb. 3 und Abb. 4 einander gegenübergestellt.

Da bei langsamer Abkühlung die Rückumwandlung in Klinoenstatit an gut kristallisierten Proben mühelos gelingt, muß Protoenstatit als die stabile Hochtemperaturmodifikation des reinen Mg-Metasilikates angesehen werden. Sein Existenzbereich erstreckt sich bei 1 atm von $1250 \pm 10^\circ \text{C}$ bis 1555°C .

Dieser oberhalb 1250°C erhaltene Protoenstatit ist nur partiell abschreckbar und wandelt sich im allgemeinen spontan bei Raumtemperatur in Klinoenstatit um. Dieses Verhalten unterscheidet ihn deutlich vom technischen Produkt, in dem er durch überschüssiges SiO_2 stabilisiert ist und in dieser Form über Jahrzehnte unverändert, auch bei Raumtemperatur, erhalten bleibt. Die erwähnten Versuchsergebnisse bestätigen insoweit die von W. R. FOSTER entwickelte Theorie.

Eine detaillierte Untersuchung der Phasenübergänge allerdings zeigt, daß die Bildung des Protoenstatits nicht direkt aus Klinoenstatit bzw. Enstatit erfolgt, sondern daß ausgehend von Klinoenstatit oberhalb $1080 \pm 10^\circ \text{C}$ und ausgehend vom reinen rhombischen Enstatit oberhalb $1130 \pm 10^\circ \text{C}$, Röntgendiagramme erhalten werden, die keiner der bislang bekannten Modifikationen des MgSiO_3 zugeordnet werden können.

Es kamen bei den Untersuchungen das Hochtemperatur-Goniometerverfahren (bis 1600°C , Philips) und unabhängig davon das Hochtemperatur-Filmverfahren (bis 1300°C , Unicam) zur Anwendung. Der Vorteil des ersten liegt vor allem in der raschen Registrierung, so daß bei sich stetig ändernder Temperatur die Umwandlungspunkte relativ gut erfaßt werden können. Allerdings werden bei den Pyroxenen im allgemeinen nur im vorderen

Tabelle 1. Die kristallographischen Daten der MgSiO_3 -Modifikationen.

$a_0[\text{\AA}]$	$b_0[\text{\AA}]$	$c_0[\text{\AA}]$	β	Punktlagen/Atomkoordinaten	Raumgruppe	Literatur									
I. Enstatit:															
18,20	8,87	5,20	90°	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; 1/2 + x, 1/2 - y, z;$		B. E. WARREN u. D. J. MODELL									
18,23	8,815	5,177	90°	$1/2 - x, 1/2 + y, z;$	Pbca	H. H. HESS									
18,23	8,814	5,178	90°	$x, 1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z;$		N. MORIMOTO									
18,211	8,810	5,203	90°	$1/2 + x, y, 1/2 - z; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z;$		W. LINDEMANN									
II. Klinoenstatit:															
$a_0[\text{\AA}]$	$b_0[\text{\AA}]$	$c_0[\text{\AA}]$	β	M_I	M_{II}	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}			
9,618	8,818	5,186	108°21'	x	0,125	0,125	0,035	0,275	0,061	0,065	0,310	0,311	0,190		
9,620	8,825	5,188	108°20'	y	0,334—0,021—	0,342	0,158—0,265	0,158—0,265	0,140	0,501—0,350	0,003—0,237				
				z	0,359	0,341	0,284	0,531	0,040	0,230	0,255	0,530	0,299		
				$\bar{x}, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; x, 1/2 + y, 1/2 - z;$	C 2/c	H. KUNO u. H. H. HESS									
				$x, 1/2 - y, 1/2 + z;$	P 2 ₁ /c	N. MORIMOTO et al.									
							M_I	M_{II}	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
				x	0,242	0,247	0,457	0,053	0,362	0,124	0,377	0,137	0,395	0,105	
				y	0,986	0,347	0,658	0,661	0,156	0,159	0,498	0,518	0,775	0,813	
				z	0,193	0,220	0,294	0,264	0,320	0,112	0,298	0,103	0,101	0,051	
9,612	8,820	5,201	71°50'	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z;$						W. LINDEMANN					
				$1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z;$	P 2 ₁ /n										
							M_I	M_{II}	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
				x	0,000	0,000	0,210—0,210	0,399—	0,399	0,138—0,138	0,164—0,164				
				y —0,310	0,091	0,410	0,410	0,405	0,405	0,250	0,250	0,490	0,490	0,490	
				z	0,247	0,253	0,220	0,280	0,129	0,371	0,341	0,159	0,000	0,500	

Fortsetzung von Tabelle 1

$a_0[\text{\AA}]$	$b_0[\text{\AA}]$	$c_0[\text{\AA}]$	β	Punktlagen/Atomkoordinaten	Raumgruppe	Literatur
III. Probenstatist:						
9,25	8,92	5,25	90°	(Hypothesen!)	Pbc2	L. ATLAS
9,25	8,74	5,32	90°	$\bar{x}, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, 1/2 - z; 1/2 - x,$ $1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, z;$ $1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z; 1/2 - x, 1/2 + y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z;$	Pben	J. V. SMITH
				$\bar{M}_I$ $\bar{M}_{II}$ Si O_I O_{II} O_{III}		
				x 0,000 0,000 0,292 0,118 0,359 0,348		
				y 0,265 0,087? 0,091 0,097 0,259 0,000		
				z 0,250 0,250 0,07 0,07 0,07 0,32		
9,681	8,739	5,202	71°55'	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z;$ $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z;$	P2 ₁ /n	W. LINDEMANN
				$\bar{M}_I$ $\bar{M}_{II}$ Si I Si II O I O II O III O IV O V O VI		
				x 0,000 0,000 0,210—0,210 0,400—0,400 0,138—0,138—0,150—0,150		
				y—0,310 0,091 0,410 0,410 0,420 0,250 0,250 0,490 0,490		
				z 0,200 0,250 0,201 0,299 0,100 0,400 0,341 0,159—0,050—0,450		

Winkelbereich (bis etwa $2 \theta_{\text{CuK}\alpha} = 45^\circ$) eindeutige Diagramme erhalten; darüber hinaus ist eine Zuordnung der Reflexe schwierig. Die Identifizierung der Polymorphen ist also im wesentlichen auf den Bereich der stärksten Pyroxenreflexe beschränkt; hier ist aber eine Unterscheidung bei der großen Ähnlichkeit der Röntgendiagramme mitunter problematisch.

Der Vorteil des Filmverfahrens liegt darin, daß im höheren Winkelbereich (bis über $2 \theta_{\text{CuK}\alpha} = 120^\circ$) noch eindeutige Linienzuordnungen möglich sind und daß auch schwächere Reflexe noch deutlich erfaßt werden können. Ein weiterer Vorteil liegt in dem geringen Substanzbedarf, der bei der Untersuchung des synthetisch nur schwer zugänglichen rhombischen Enstatits von Bedeutung ist. Ein erheblicher Nachteil besteht allerdings

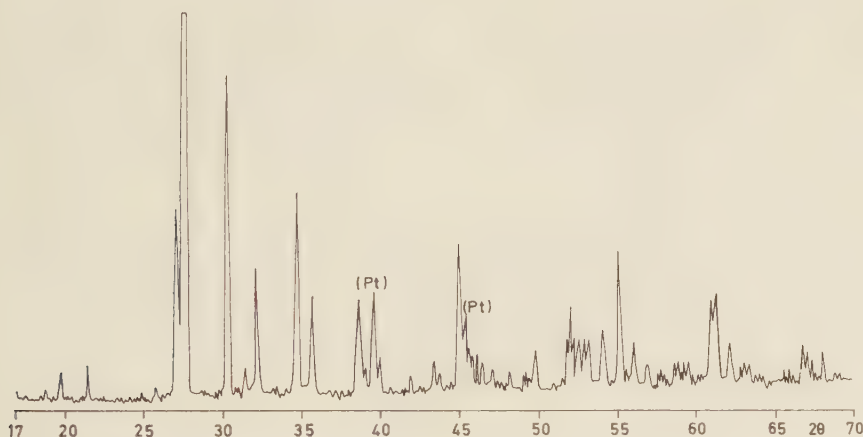


Abb. 3. Hochtemperatur-Goniometerdiagramm des reinen MgSiO_3 bei 1450°C ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $1^\circ/\text{min}$). Die Pt-Reflexe stammen aus dem Probenträger.

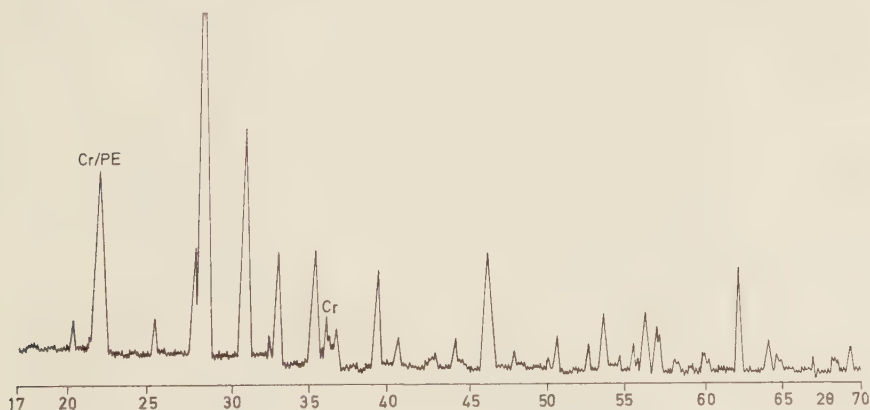


Abb. 4. Goniometerdiagramm von Protoenstatit aus Talk ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $1^\circ/\text{min}$), dargestellt bei 1300°C . Enthält freien Cristobalit (Cr).

darin, daß oberhalb 1250°C im allgemeinen die Schärfe der Filmaufnahmen den gestellten Ansprüchen nicht mehr genügt.

Bei den Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen stellt man fest, daß ausgehend von reinem Klinoenstatit bis etwa $1080 \pm 10^{\circ}\text{C}$ keine Änderung in dessen charakteristischem Röntgendiagramm eintritt. Bei dieser Temperatur erfolgt jedoch *scharfe* Aufspaltung der (310)-Interferenz des Klinoenstatits bei $d = 2,864\text{ \AA}$ unter Verstärkung der (220)-Interferenz bei $d = 3,155\text{ \AA}$ und eine Schwächung der (221)-Interferenz bei $d = 2,964\text{ \AA}$ (alle d -

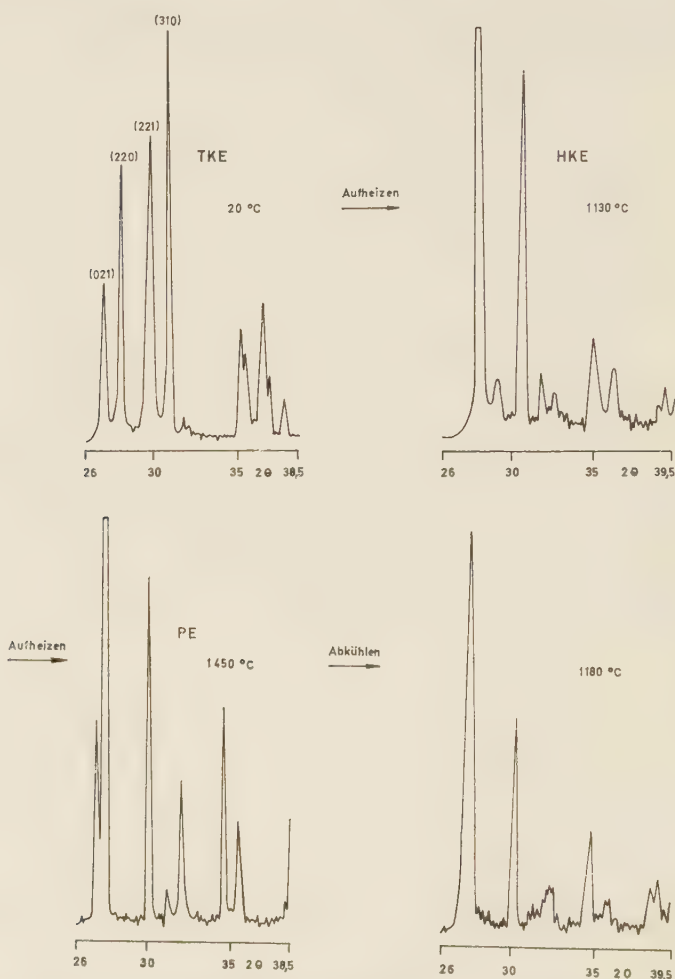
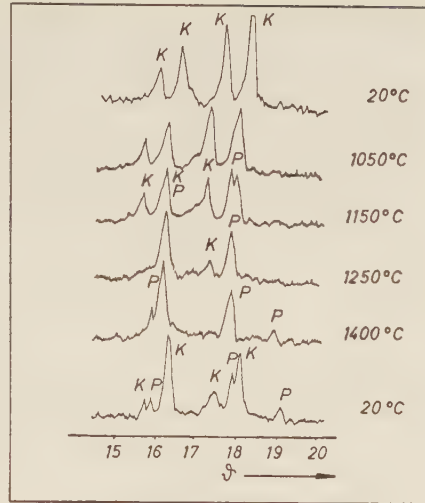


Abb. 5. Beim Aufheizen und Abkühlen von MgSiO_3 erhaltene Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $1^{\circ}/\text{min}$). Ausgehend von Klinoenstatit ergibt sich oberhalb 1080°C ein Röntgendiagramm, das weder mit diesem noch mit Protoenstatit identifiziert werden kann. Oberhalb 1250°C erhält man Protoenstatit, der beim Abkühlen (unter Hysterese) vollständige Rückumwandlung in Klinoenstatit zeigt.

Abb. 6. Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen zum Übergang von Klnoenstatit (K) in Protoenstatit (P) nach W. KRÖNERT, H. E. SCHWIETE u. A. SUCKOW (Bild 21 der zit. Arbeit). Die bei 1150° C und 1250° C dem Protoenstatit zugeschriebenen Reflexe (P) sind allein für diesen nicht charakteristisch (entspricht auch Hoch-Klnoenstatit). Bei 1400° C sind alle Protoenstatit-Interferenzen vorhanden. Beim Abkühlen erfolgt nur teilweise Rückumwandlung zu Klnoenstatit (überschüssiges SiO₂!). Das Ausgangsmaterial wurde aus Talk dargestellt.



Werte bezogen auf Raumtemperatur) unter anschließender Ausbildung des vorstehend erwähnten neuartigen Röntgendiagramms, das im niederen Winkelbereich zwar große Ähnlichkeit mit dem des Protoenstatits aufweist, mit diesem jedoch keinesfalls identisch ist. So zeigt das erhaltene Goniometerdiagramm im vorderen Winkelbereich im Vergleich zu Protoenstatit zumindest eine deutliche zusätzliche Interferenz bei $d = 3,06 \text{ \AA}$ ($T = 1140^\circ \text{ C}$), die gemäß dem Strukturvorschlag von J. V. SMITH bei diesem Beugungswinkel verboten wäre. Abb. 5 zeigt die beim Aufheizen und Abkühlen von gut kristallisiertem³ MgSiO₃ erhaltenen Goniometerdiagramme.

Erstaunlicherweise konnten weder W. KRÖNERT, H. E. SCHWIETE u. A. SUCKOW, noch P. A. LANGE u. M. KOLTERMANN, die ebenfalls das Hochtemperatur-Goniometerverfahren anwandten, den scharfen Übergang bei 1080° C feststellen. Die erstgenannten Autoren geben bei 1150° C eine Aufspaltung des (310)-Reflexes an, die sie dem ersten Auftreten von Protoenstatits zuordnen. Bei weiterer Temperaturerhöhung registrieren sie eine kontinuierliche Abnahme der Klnoenstatit-Reflexe (K), bis bei 1400° C eindeutig Protoenstatit (P) vorliegt. Es ergibt sich also insgesamt eine träge Umwandlung mit einem weiten Übergangsbereich. Darüber hinaus kann die bei 1150° angegebene Reflexaufspaltung keinesfalls dem Protoenstatit zugeordnet werden, da der sich ergebende (P)-Reflex allein für diesen nicht charakteristisch ist. Bis 1250° C fehlen die dem Protoenstatit entsprechenden Reflexe bei $d = 3,229 \text{ \AA}$ und bei $d = 2,722 \text{ \AA}$, die bei 1400° C und auch noch nach Abkühlung auf Raumtemperatur (!) deutlich vorhanden sind. Die für 1150° C und 1250° C angegebenen Diagramme müssen nach den hier dargelegten Ergebnissen als Überlagerung von (metastabilem) Tief-Klnoenstatit und Hoch-Klnoenstatit gedeutet werden.

³) Auf die Bedeutung dieses Begriffes für das polymorphe Verhalten von Festkörpern wird noch gesondert eingegangen.

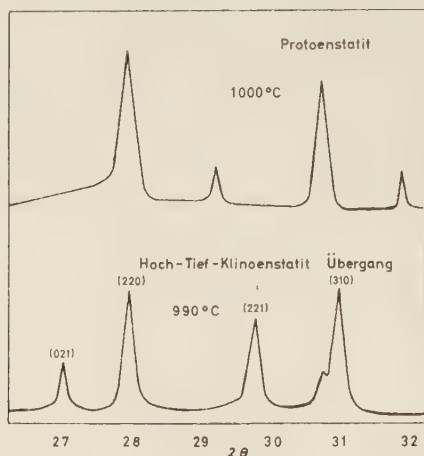


Abb. 7

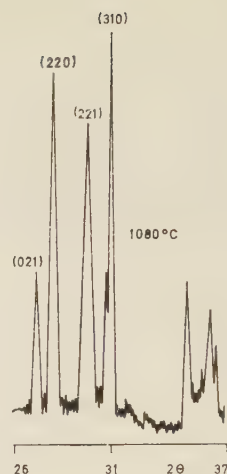


Abb. 8

Abb. 7. Der Übergang von Klinoenstatit in Protoenstatit nach A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON. Der Aufspaltung des (310)-Reflexes wird von diesen Autoren eine polymorphe Umwandlung zugeschrieben. Beachte den für „Protoenstatit“ bei $d = 3,03 \text{ \AA}$ angegebenen Reflex!

Abb. 8. Aufspaltung der (310)-Interferenz bei $1080 \pm 10^\circ \text{ C}$. ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $1^\circ/\text{min}$.) Das abgebildete Diagramm läßt sich als Überlagerung der Röntgendiagramme von Klinoenstatit mit dem von Hoch-Klinoenstatit deuten. Es handelt sich also um keine echte Reflexaufspaltung, sondern um das gleichzeitige Vorliegen zweier diskreter Phasen am Umwandlungspunkt.

P. A. LANGE u. M. KOLTERMANN berichten, daß bei 1100° C selbst nach 10 Stunden noch kein Phasenübergang zu verzeichnen war. Erst bei 1250° C sei nach 1 Stunde vollständiger Übergang in Protoenstatit eingetreten, der nach Abkühlung auf Raumtemperatur unverändert erhalten geblieben sei.

Dieses träge Umwandlungsverhalten erklärt sich zwanglos aus der thermischen Vorgeschichte und der Zusammensetzung der verwendeten Ausgangsmaterialien und soll in einem späteren Abschnitt im Zusammenhang mit kalorimetrischen Messungen besprochen werden. Abb. 6 gibt die von W. KRÖNERT, H. E. SCHWIETE u. A. SUCKOW erhaltenen Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen wieder.

Andererseits finden auch A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON einen diskreten Umwandlungspunkt von Klinoenstatit in eine Hochphase, die sie als Protoenstatit ansprechen. Letztere kann nach der von diesen Autoren gezeigten Abbildung jedoch keinesfalls diesem entsprechen, da auch hier ein zusätzlicher Reflex bei $d = 3,03 \text{ \AA}$ ($T = 1000^\circ \text{ C}$) auftritt und das Röntgendiagramm im abgebildeten Winkelbereich identisch ist mit dem bei den hier durchgeführten Untersuchungen zwischen 1080° C und 1250° C erhaltenen.

Eine Erklärung für die abweichenden Temperaturangaben der genannten Autoren kann allerdings nur vermutet werden; die Umwandlungspunkte für das in vorliegender Arbeit verwendete reine MgSiO_3 konnten jedenfalls mit mehreren voneinander unabhängigen Meßmethoden sichergestellt wer-

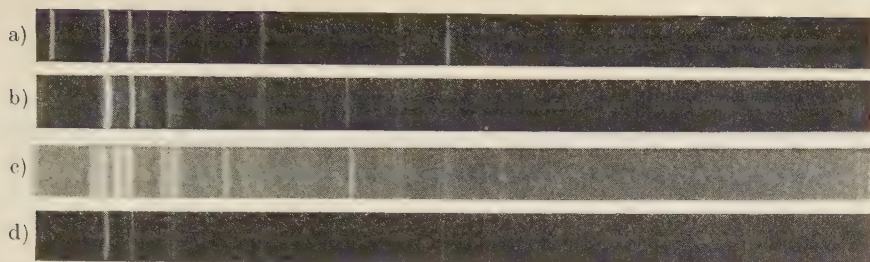


Abb. 9a—d (siehe auch Anhang!). Röntgenaufnahmen mit der Unicam-Hochtemperaturkamera (Kammer $\varnothing$ 19 cm).

- a) Protoenstatit (aus Talk), bei Raumtemperatur aufgenommen; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 6 Stunden belichtet.
- b) Klioenstatit bei 1145°C aufgenommen; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 6 Stunden belichtet. Vollkommen analoge Aufnahme ergibt sich ausgehend von rhombischem Enstatit ($1152^\circ \text{C}/6 \text{ Std.}$). Das Diagramm entspricht Hoch-Klioenstatit.
- c) Klioenstatit bei 1000°C aufgenommen; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 6 Stunden belichtet. Keine Unterschiede gegenüber der entsprechenden Aufnahme bei Raumtemperatur.
- d) Rhombischer Enstatit bei 1000°C aufgenommen; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 6 Stunden belichtet. Keine Unterschiede gegenüber der entsprechenden Aufnahme bei Raumtemperatur.

den. Der von A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON bei 990°C festgestellte scharfe Umwandlungspunkt, der hier dem bei 1080°C entspricht, fände — falls keine Fehler in der Temperaturangabe vorliegen — nur eine Erklärung in der anderen thermischen Vorgeschichte oder in etwaigen Verunreinigungen des untersuchten Klioenstatits.

Die genannten Autoren ordnen der bei 990°C (bzw. 1080°C) in einem kleinen Temperaturintervall erfolgenden Aufspaltung des (310)-Reflexes eine eigene Modifikation zu. Sie gehen dabei von Untersuchungen an Ca^{2+} -haltigen Präparaten aus, bei denen sich ein Übergang in eine Hochphase mit deutlich aufgespaltenem (310)-Reflex tatsächlich nachweisen läßt (mit 15 Gew. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ bei 900°C , beständig bis $> 1390^\circ \text{C}$). Ergebnisse an Präparaten, die in ihrem Ca^{2+} -Gehalt Pigeoniten ähneln, können jedoch nicht unbedenklich auf reines MgSiO_3 durch Analogieschluß übertragen werden. Die erhaltenen Röntgendiagramme lassen sich einfacher als Überlagerung des Klioenstatitdiagramms mit dem oberhalb 990°C (bzw. 1080°C) erhaltenen deuten; es handelt sich also demnach um das gleichzeitige Vorliegen zweier Phasen am Umwandlungspunkt. Dafür sprechen auch die Intensitätsverteilungen der starken Interferenzen.

Abb. 7 zeigt die von A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON angegebenen Hochtemperatur-Goniometeraufnahmen für reines MgSiO_3 , Abb. 8 das in vorliegender Arbeit bei $1080 \pm 10^\circ \text{C}$ erhaltene.

Die Hochtemperatur-Filmaufnahmen ergaben vollkommene Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hochtemperatur-Goniometeruntersuchungen. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß auch der rhombische Enstatit in die neue Zwischenphase übergeht, allerdings erst bei 1130°C . Abb. 9 u. 10 zeigen die erhaltenen Filmaufnahmen und die Debyeogramme, die sich nach Auswertung der Aufnahmen ergeben:

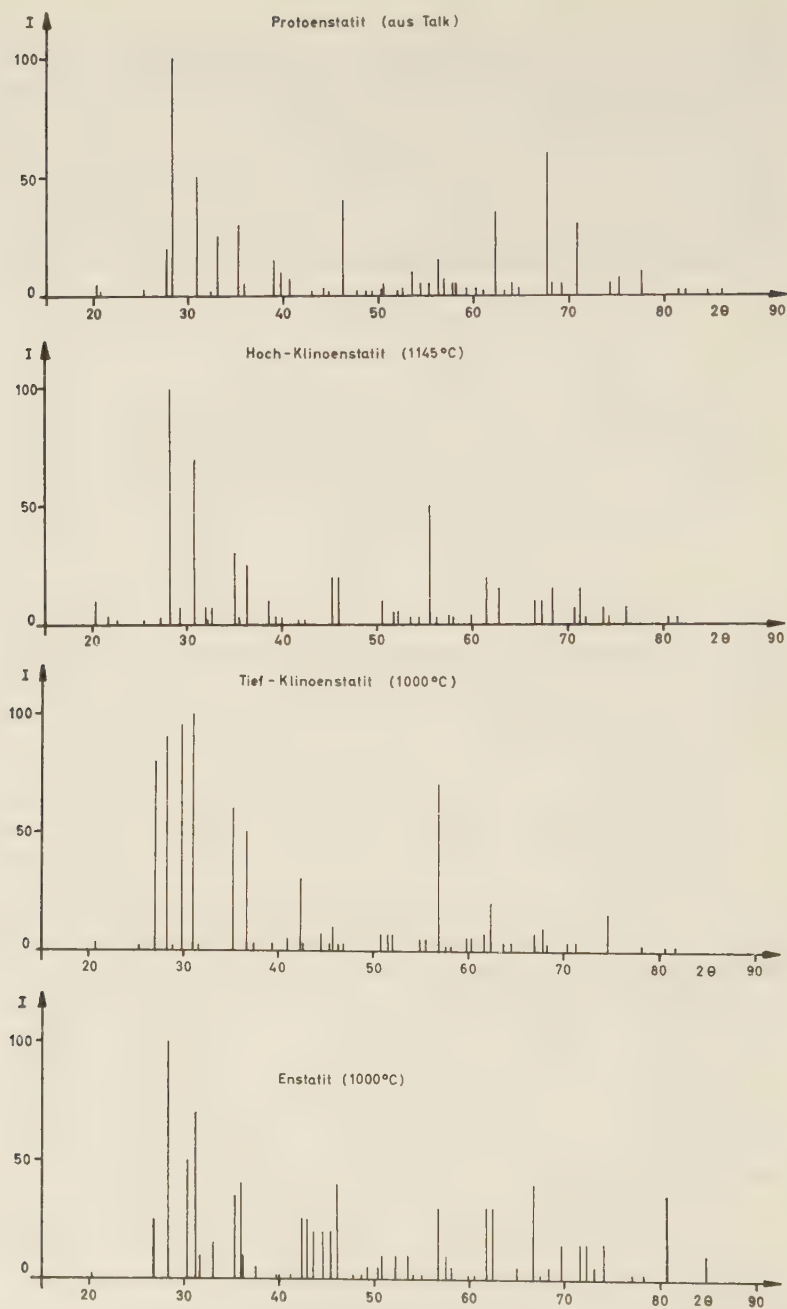


Abb. 10. Debyeogramme der Hochtemperatur-Filmaufnahmen. Gleiche Reihenfolge wie in Abb. 9a—d. Das Diagramm des Protoenstatits ist bezüglich der Cristobalit-Linien korrigiert.

Die Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen weisen also darauf hin, daß beim Übergang von Klinkenstatit (bzw. Enstatit) in Protoenstatit eine Zwischenphase auftritt, die von Protoenstatit im niederen Winkelbereich vor allem durch zusätzliche Interferenzen unterschieden werden kann. Offenbar waren auch schon W. L. BROWN u. J. V. SMITH bei Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen oberhalb 1000° C auf diese zusätzlichen Reflexe gestoßen, die sie als „unidentified lines“ bezeichnen. Das in Tabelle 4 dieser Autoren wiedergegebene Pulverdiagramm zeigt, daß diese Linien mit denen der hier beschriebenen Übergangsphase weitgehend übereinstimmen. Das bei 1350° C erhaltene Diagramm könnte als Nebeneinander von Protoenstatit und (metastabilem) Hoch-Klinkenstatit gedeutet werden:

W. L. BROWN u. J. V. SMITH: MgSiO ₃ (aus Glas) bei 1350° C Indizierung nach J. V. SMITH			Eigene Ergebnisse:			
(hkl)			Protoenstatit (1450° C)		Hoch-Klinkenstatit (1145° C)	
	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
(120)*	4,02	4	4,15	5	3,94	2
			3,45	1	3,50	2
(211)	3,30	15	3,29	32	3,27	3
(121)	3,26	100	3,24	100	3,17	100
(300)?*	3,03	15			3,06	7
					2,99	2
(310)	2,97	45	2,96	46	2,92	70
(130)	2,85	15	2,85	6	2,81	7
(221)	2,79	30	2,77	25	2,78	2

(und weitere Fremmlinien) * Nicht vereinbar mit Pben!

Aussagen über die Struktur der Übergangsphase können bislang noch nicht gemacht werden, da sie sich nicht abschrecken läßt und eine Möglichkeit zu ihrer Stabilisierung bei Raumtemperatur — analog dem Protoenstatit — noch nicht entdeckt werden konnte.

Die strukturellen Untersuchungen sind daher auf Pulveraufnahmen bei hohen Temperaturen beschränkt. Der Versuch nach dem Verfahren von T. ITO die Gitterkonstanten zu bestimmen bzw. die Aufnahmen zu indizieren führte bislang noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Das vorstehend erwähnte Verfahren ist zudem wegen der großen Gitterkonstanten der Pyroxene bei dieser Mineralgruppe im allgemeinen nur mit mäßigem Erfolg anwendbar. Hinzu kommt, daß die Präzision von Hochtemperatur-Pulveraufnahmen wohl den dafür erforderlichen Bedingungen nicht immer genügt.

b) Thermoanalytische Untersuchungen

Nachdem mit Hochtemperatur-Röntgenverfahren gezeigt werden konnte, daß zwischen 1080° C und 1250° C Röntgendiagramme erhalten werden, die sich keiner der bislang bekannten Modifikationen des MgSiO₃ zuordnen lassen, mußte geklärt werden, ob in diesem Temperaturbereich ein weiteres stabiles Polymorphes des MgSiO₃ angenommen werden kann,

oder ob die erhaltenen Diagramme auf Ordnungs-Unordnungs-Übergänge oder metastabile Mischungen mehrerer Phasen zurückzuführen sind.

Eine Entscheidung hierüber ist möglich mit Hilfe empfindlicher thermoanalytischer Methoden, die eine Registrierung der bei diskontinuierlichen polymorphen Übergängen zu erwartenden Transformationsenthalpien ermöglichen. Selbst bei kontinuierlichen Phasenübergängen, die in einem kleinen Temperaturintervall vor sich gehen (vgl. A. R. UBBELOHDE), können im allgemeinen noch Wärmeeffekte festgestellt werden. Darüber hinaus erlaubt die DTA-Methode auch die Erfassung der energetischen Verhältnisse der jeweiligen Polymorphen, insbesondere das Auftreten von aktiven Zuständen (K. TORKAR). Die Differential-Thermo-Analyse ist somit eine sehr empfindliche Methode zur Feststellung und Untersuchung polymorpher Übergänge. In ihrer Variante, der von H. E. SCHWIETE u. G. ZIEGLER entwickelten „Dynamischen Differenz-Kalorimetrie“ (DDK), ermöglicht sie die quantitative Erfassung der auftretenden Wärmeeffekte. Leider wird bei der quantitativen DDK-Methode erheblich an Empfindlichkeit eingebüßt, so daß Schwierigkeiten bei der Erfassung sehr kleiner Übergangsenthalpien auftreten.

Die Anwendung der DTA ergab zunächst, daß tatsächlich am reinen MgSiO_3^4 bei $1080 \pm 10^\circ \text{C}$ und bei $1250 \pm 10^\circ \text{C}$ reversible Wärmeeffekte auftreten, wenn man von gut kristallisierten und länger gelagerten Proben ausgeht (siehe Abb. 11!).

Wird mit dem gleichen Präparat das Temperaturprogramm mehrmals hintereinander durchführen, so verschwindet zunächst der sehr kleine Wärmeeffekt bei 1250°C , während der bei 1080°C auftretende stärkere unter Verbreiterung an Intensität verliert, so daß schließlich an thermisch stark beanspruchten Proben keine oder nur stark verkleinerte Reaktionsenthalpien beobachtet werden können. Diese Erscheinung wurde im übrigen auch an anderen polymorphen Silikaten festgestellt (R. WIETZEL). Es treten hier also Phasentransformationen mit unscharfem Übergang von Klinoenstatit in seine Hochformen auf. Die Pulverdiagramme dieser Klinoenstatite deuten auf starke Gitterstörungen hin; ebenso ergibt sich in der Optik das Bild starker thermischer Beanspruchung (streifende und undulöse Auslöschung). Insgesamt kann festgestellt werden, daß die thermische Vorgeschichte der jeweils untersuchten Probe einen starken Einfluß auf ihr polymorphes Verhalten ausübt.

Da der Bereich zwischen 1080°C und 1250°C jeweils durch diskontinuierliche Wärmeeffekte von den Feldern des Klinoenstatits und des Protoenstatits getrennt ist, muß hier das Existenzgebiet eines echten Polymorphen des MgSiO_3 angenommen werden.

Bei der Benennung der neuen Modifikation bieten sich Tief-Protoenstatit oder Hoch-Klinoenstatit an. Da strukturelle Daten noch nicht zur Verfügung stehen, muß die Entscheidung vorerst nach dem phys.-chem. Verhalten erfolgen. Die Erscheinung, daß das intermediär auftretende Polymorphe im Gegensatz zu Protoenstatit nicht abschreckbar ist, sondern

⁴⁾ Zur Verwendung kam das gleiche Präparat wie bei den Hochtemperatur-Coniometeraufnahmen.

stets beim Abkühlen in Klnoenstatit übergeht, deutet auf eine Hoch-Tief-Beziehung beider Phasen hin, vergleichbar den α - β -Quarz-Relationen. Demgemäß soll hier die Bezeichnung Hoch-Klnoenstatit gewählt werden. In der Konsequenz erhält die bislang als Klnoenstatit angesprochene Phase die Benennung Tief-Klnoenstatit.

c) Der Einfluß von Flußmitteln auf die Polymorphie des $MgSiO_3$ unter besonderer Berücksichtigung des LiF

Bevor die quantitative Erfassung der Transformationsenthalpien und -entropien dargelegt und erläutert wird, soll kurz der Einfluß von Flußmitteln auf das polymorphe Verhalten des $MgSiO_3$ besprochen werden. Dies ist notwendig, weil die überwiegende Mehrzahl von Experimentatoren bei ihren Untersuchungen nicht von der reinen Phase ausging, sondern Beimengungen wie LiF, LiOH, NaF, MgF_2 , $MgCl_2$, Na_2WO_4 , $(Na, K)_2CO_3$, $Mg(NO_3)_2$, B_2O_3 u. a. zusetzte, wobei der Anteil des Flußmittels mitunter erhebliche Prozentsätze annimmt. So verwendet z. B. W. LINDEMANN bei der Synthese von Tief-Klnoenstatit eine Mischung aus 3 Teilen SiO_2 , 2 Teilen MgO und 2 Teilen Borsäure.

Von besonderer Bedeutung ist vor allem eine exaktere Kenntnis über den Einfluß von LiF auf das Umwandungsverhalten des Mg-Metasilikates, da dieses Flußmittel von den meisten Autoren, die von synthetischen Materialien ausgingen, zugesetzt wurde. Dies rührt daher, daß die Synthese von Mg-Metasilikaten bei Zugabe von LiF ungleich rascher und müheloser vor sich geht als bei der reinen Verbindung, die in gut kristallisiertem Zustande nur in einem langwierigen Syntheseprozess erhalten wird. Demgegenüber gelingt bei Zugabe von nur 2% LiF bereits bei 990° C die Darstellung von rhombischem(!) Enstatit, wenn man von $MgCO_3$ und SiO_2 (Quarzpulver) ausgeht. Bei höheren Synthesetemperaturen werden nach Abkühlung auf Raumtemperatur Tief-Klnoenstatite erhalten.

Besonders die Darstellung der rhombischen Enstatitphase bei 1 atm unter Verwendung von LiF-Zusätzen, sowie der Tatbestand, daß bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen und kurzen Reaktionszeiten gut kristallisierte Proben erhalten werden, veranlaßte die Mehrzahl der Forscher diesen Mineralisator zu verwenden. Es ist einleuchtend, daß die an LiF-haltigen Proben erzielten Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die reine Phase $MgSiO_3$ übertragen werden können. Thermodynamisch sind hier nämlich folgende Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Der Mineralisator bildet mit der untersuchten Substanz Mischkristalle; in diesem Falle sind definierte Aussagen über diese nur dann möglich, wenn die thermodynamischen Zustandsgrößen der reinen Endglieder sowie die realen Mischungseffekte bekannt sind. Dies kann im allgemeinen nicht als gegeben angesehen werden. In jedem Falle sind die thermodynamischen Eigenschaften der Mischphasen verschieden von denen der reinen Endglieder, also etwa vom reinen $MgSiO_3$.

2. Das betrachtete System bildet keine Mischkristalle; es sind dann auch keine Einflüsse auf die thermodynamischen Eigenschaften der Substanz und somit auch keine Mineralisatorwirkungen zu erwarten.

Der Mineralisator wird also in jedem Falle als Mischkomponente die thermodynamischen Eigenschaften der untersuchten Substanz beeinflussen (s.a. AJIT RAM VERMA u. P. KRISHNA). Aussagen über die Zustandsgrößen der reinen Phase sind über die Mischkristalle nur dann möglich, wenn die Änderung der jeweiligen Zustandsgrößen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischkomponente bekannt ist.

Es sind also in jedem Falle veränderte Umwandlungstemperaturen im mineralisierten MgSiO_3 zu erwarten. Die Vielzahl der angegebenen Transformationstemperaturen rührt sicherlich zu einem großen Teil von der Nichtbeachtung dieses Sachverhaltes her. Um Rückschlüsse auf die teilweise nur schwer zugänglichen reinen MgSiO_3 -Phasen ziehen zu können, wurde der Einfluß des LiF auf das Umwandlungsverhalten der Mg-Metasilikate bis zu einem Gehalt von 6 Gew. % LiF verfolgt.

Durch Vergleich mit LiOH und NaF konnte sichergestellt werden, daß vor allem die Lithiumkomponente und nur in geringerem Ausmaße das F-Ion für das veränderte Verhalten des MgSiO_3 verantwortlich sind. Im einzelnen ergaben sich folgende Beeinflussungen auf das reine Mg-Metasilikat:

1. Erniedrigung der Transformationstemperaturen
2. Erhöhung der Wärmeeffekte.

So wurden z.B. bei 2 Gew. %, 3,6 Gew. % und 5 Gew. % LiF folgende Umwandlungstemperaturen festgestellt:

	2% LiF	3,6% LiF (LiOH)	5% LiF	reines MgSiO_3
T_U (E $\rightarrow$ HKE)	1000° C	1000° C (1000° C)	950° C	1130° C
T_U (TKE $\rightarrow$ HKE)	960° C	960° C (955° C)	940° C	1080° C
T_U (HKE $\rightarrow$ PE)	1190° C	1190° C (1190° C)	1180° C	1250° C

Reproduzierbarkeit: $\pm 10^\circ \text{C}$

E = Enstatit
PE = Protoenstatit

TKE = Tief-Klinoenstatit
HKE = Hoch-Klinoenstatit

Es ergibt sich also mit zunehmendem LiF-Gehalt zunächst eine sehr starke, im weiteren eine nur noch unwesentliche Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen; auch ist die Beeinflussung unterschiedlich. Bei einem Gehalt von 6 Gew. % LiF erfolgt ab 950° C direkter Übergang der rhombischen Phase in die Schmelze, also ein grundsätzlich anderes Verhalten.

Die Transformationen sind durch starke Hysterese gekennzeichnet, die nur dann unterbleibt, wenn der Umwandlungspunkt kurzzeitig und geringfügig überschritten wurde. So läßt sich z.B. bei kurzzeitigem Übergang von Enstatit in Hoch-Klinoenstatit noch bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 20°/min vollständige Rückumwandlung in die rhombische Phase erzielen, wobei die Temperaturen von Umwandlung und Rückumwandlung praktisch gleich sind. Wird allerdings die Temperatur wesentlich über die Transformationstemperatur der Umwandlung Enstatit $\rightarrow$ Hoch-Klino-

enstatit hinaus erhöht — dies bedingt auch eine längere Verweilzeit im Stabilitätsbereich der Hochphase —, so ist die Rückumwandlung mit deutlicher Hysterese verbunden. Wurde beim Aufheizen das Feld des Protoenstatits erreicht, so erfolgt stets die Rückumwandlung zu Tief-Klinoenstatit, ebenfalls unter sehr starker Hysterese der Transformationstemperaturen. Bis zu 2 Gew. % LiF wird dabei nur ein einziger, breiter, häufig durch zwei Maxima gekennzeichnet exothermer Effekt beobachtet: bei höheren Konzentrationen tritt deutliche Aufspaltung ein. Abb. 11 zeigt eine DTA-Kurve des reinen MgSiO_3 (I), sowie DDK-Aufnahmen von LiF-Enstatiten (II–IV). Die Kurven II und III zeigen LiF-Enstatite mit 2% LiF. Bei II wurde die Temperatur nur bis zum Feld des Hoch-Klinoenstatits erhöht, so daß beim Abkühlen vollständige Rückumwandlung in die rhombische Phase eintritt. Im Falle III wurde das Gebiet des Protoenstatits erreicht. Die Rückumwandlung erfolgt jetzt in einem weiten Übergangsbereich zu Tief-Klinoenstatit. Kurve IV demonstriert schließlich die Umwandlung von rhombischem Enstatit (4% LiF) in Protoenstatit mit anschließender Rückumwandlung zu Tief-Klinoenstatit. Bei Kurve IV fällt auf, daß die Größe der exothermen Effekte in der Abkühlungskurve umgekehrt ist gegenüber der Aufheizungskurve. Dieser Befund kann so gedeutet werden, daß bei der Umwandlung von Protoenstatit in Hoch-Klinoenstatit ein wesentlicher Anteil des letzteren gleich weiter zu Tief-Klinoenstatit reagiert, der ja bereits in diesem Temperaturbereich in metastabiler Bildung auftreten kann.

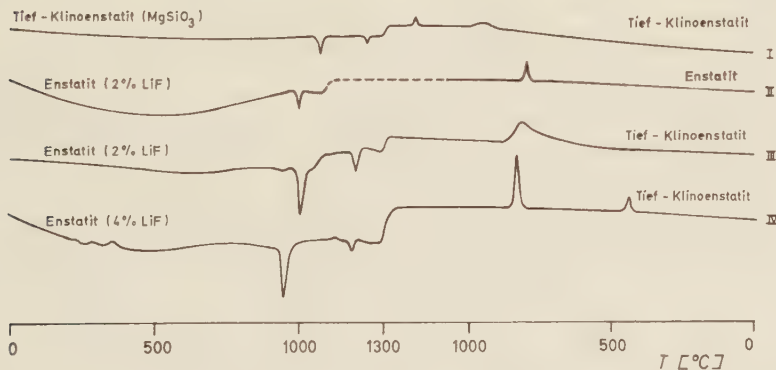


Abb. 11. I. DTA-Aufnahme von gut kristallisiertem und länger gelagertem Tief-Klinoenstatit (MgSiO_3). Die endothermen Effekte liegen bei 1080°C und 1250°C ; die Rückumwandlung zu Tief-Klinoenstatit ist mit starker Hysterese verbunden. Zur Verwendung kam das gleiche Präparat wie bei den Hochtemperatur-Goniometeruntersuchungen. II. DDK-Kurve von rhombischem Enstatit mit 2% LiF. Die Temperatur wurde nur bis in den Existenzbereich des Hoch-Klinoenstatits erhöht. Die Substanz zeigt (unter Hysterese) vollkommene Rückumwandlung zu Enstatit. III. Gleiche Substanz wie bei II; die Temperaturerhöhung erfolgte bis zum Feld des Protoenstatits (1300°C). Die Rückumwandlung verläuft in einem weit ausgezogenen exothermen Effekt zu Tief-Klinoenstatit. IV. DDK-Kurve von rhombischem Enstatit mit 4% LiF; analoges Temperaturprogramm wie bei III. Die Rückumwandlung erfolgt stets in zwei deutlich getrennten Stufen zu Tief-Klinoenstatit. (Bei allen Aufnahmen: $\Delta T = 20^\circ/\text{min.}$; max. Empfindlichkeit.)

Ein weiterer beachtenswerter Sachverhalt ergibt sich daraus, daß bei der Bildung und Rückbildung des rhombischen Enstatits die endothermen und exothermen Wärmeeffekte innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit einander entsprechen, während bei der Bildung der Tief-Klinoenstatite stets variable Übergangsenthalpien verzeichnet werden. Während also offenbar nur Enstatite mit definiertem und konstantem Enthalpieinhalt⁵ entstehen, existieren vermutlich die gebildeten Tief-Klinoenstatite in Varianten mit unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften, die auch ein unterschiedliches Umwandlungsverhalten bedingen. Aus struktureller Sicht läßt sich das so deuten, daß nur ein diskreter Zustand mit rhombischer Symmetrie im Kristallverband der Mg-Metasilikate möglich ist, während innerhalb der monoklinen Symmetrie in unterschiedlichem Ausmaße Strukturelemente der Hochphasen konserviert bleiben können und je nach Anordnung der monoklinen Zellen eine Vielzahl von Polymorphen im Sinne von W. L. BROWN u. J. V. SMITH möglich ist. So wäre der rhombische Enstatit diskret gekennzeichnet gemäß einer Anordnung der Elementarbereiche ABAB usw., der geordnete (einfach verzwilligte) Tief-Klinoenstatit gemäß $A\infty B\infty$. Darüber hinaus wäre jedoch noch eine Vielzahl anderer monokliner Anordnungen möglich, die sich in ihrem Ordnungsgrad bzw. ihrer Stapelfolge in Richtung a^* unterscheiden. Die thermische Vorgeschichte des betreffenden Tief-Klinoenstatits schlägt sich demnach auch in seinem Ordnungsgrad und damit in seinen thermodynamischen Eigenschaften nieder.

d) Quantitative kalorimetrische Messungen

Nachdem mit Hilfe von röntgenographischen und thermoanalytischen Methoden die Fixierung der Umwandlungspunkte an LiF-haltigen und an flußmittelfreien Proben gelungen war, schien eine quantitative Erfassung der Übergangsenthalpien und -entropien wünschenswert, weil hieraus weitere Aussagen über die Stabilitätsbeziehungen der $MgSiO_3$ -Polymorphen zu erwarten waren. Die Stellung von Hoch-Klinoenstatit und Protoenstatit im Phasendiagramm als Hochphasen konnte schon vorher eindeutig gesichert werden. Die wechselseitigen Relationen von Tief-Klinoenstatit und Enstatit jedoch waren noch nicht entschieden. Insbesondere sollte geklärt werden, ob Tief-Klinoenstatit bei 1 atm im gesamten Temperaturbereich metastabil auftritt, oder ob ihm ein eigenes Stabilitätsfeld zuzuordnen sei.

Wie schon erwähnt, kam zur quantitativen Erfassung der Übergangsenthalpien die „Dynamische Differenz Kalorimetrie“ (DDK) zur Anwendung. Die verwendete Apparatur der Fa. Netzsch erlaubte Messungen bis über 1550° C. Die Eichung erfolgte auf die α - β -Quarz-Umwandlung, für die A. J. MAJUMDAR, H. A. KINSTY u. R. ROY einen Wert von 86 cal/Mol angegeben. Durch die damit erfolgte Normierung der Übergangsenthalpien der Mg-Metasilikate auf die der α - β -Quarz-Umwandlung ist es möglich, die relative Größe der Wärmeeffekte zu erfassen, die damit eine Einordnung in das Stabilitätsschema ermöglichen. Einen Anspruch auf Richtigkeit der Absolut-

⁵) Dies gilt jedoch nur für konstante Korngröße!

beträge können die bestimmten Kalorien-Werte naturgemäß nicht erheben, weil schon allein die Transformationsenthalpie der α - β -Quarz-Umwandlung unterschiedlich bestimmt ist⁶. So geben zum Beispiel F. ROSSINI, D. D. WAGMAN et al. hierfür einen Betrag von 150 cal/Mol an; dennoch sind aus dem Verhältnis der einzelnen Übergangsenthalpien des MgSiO_3 zueinander wichtige Aussagen möglich.

Die Bestimmung der Wärmeeffekte ergibt, daß die Umwandlungsenthalpie für den Übergang von Tief-Klinoenstatit in Hoch-Klinoenstatit an jeder vermessenen Probe immer deutlich größer ist als für den bei etwas höherer Temperatur erfolgenden Übergang von Enstatit in Hoch-Klinoenstatit. So ergab die Messung der einzelnen Proben die folgenden Mittelwerte:

Tabelle 2

		2% LiF	3,6% LiF	5% LiF	MgSiO_3^*
$\Delta H^\circ_{\text{E} \rightarrow \text{HKE}}$	[cal/Mol]	214 ± 10	346 ± 10	480 ± 10	70 ± 10
T_U in °C		1000	1000	960	1130
$\Delta H^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{HKE}}$	[cal/Mol]	235 ± 10	377 ± 10	532 ± 15	77
T_U in °C		960	960	940	1080
$\Delta H^\circ_{\text{HKE} \rightarrow \text{PE}}$	[cal/Mol]	28 ± 3	24	34	10
T_U in °C		1190	1190	1180	1250
$\Delta S^\circ_{\text{E} \rightarrow \text{HKE}}$	[Cl/Mol]	$168 \cdot 10^{-3}$	$272 \cdot 10^{-3}$	$392 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-3}$
$\Delta S^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{HKE}}$	[Cl/Mol]	$190 \cdot 10^{-3}$	$306 \cdot 10^{-3}$	$438 \cdot 10^{-3}$	$57 \cdot 10^{-3}$
$\Delta S^\circ_{\text{HKE} \rightarrow \text{PE}}$	[Cl/Mol]	$19 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$

*) Es wurden die Werte für das Präparat zugrundegelegt, an dem die Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen vorgenommen wurden. Der Wert für den reinen rhombischen Enstatit ist aus den LiF-Daten durch Extrapolation gewonnen. Der mit der DDK-Methode nicht mehr erfaßbare Wert für den Übergang von Hoch-Klinoenstatit in Protoenstatit wurde aus DTA-Aufnahmen ermittelt. Alle Werte sind bezogen auf das Formelgewicht MgSiO_3 .

Die Ergebnisse der Tabelle 2 sind in Abb. 12 noch einmal graphisch aufgetragen und den Werten für die Erniedrigung der Umwandlungspunkte gegenübergestellt. Es ergibt sich daraus deutlich die Wirkung von LiF auf die einzelnen polymorphen Übergänge der Mg-Metasilikate.

Wie bereits angedeutet, werden die thermodynamischen Eigenschaften der Mg-Metasilikate und damit ihr polymorphes Verhalten sehr stark von ihrer thermischen Vorgeschichte beeinflusst; dies gilt besonders für mineralisatorfreie Proben, während bei Anwesenheit konstanter Mengen⁷ an LiF relativ gute Übereinstimmungen im Umwandungsverhalten erzielt werden.

Zur Demonstration wurde eine Substanz der definierten Zusammensetzung MgSiO_3 direkt im Tiegel der DDK-Apparatur einer unterschiedlichen Wärmebehandlung unterzogen und die Enthalpien der Hoch-Tief-Umwandlung vermessen. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

⁶) Der von A. J. MAJUMDAR et al. ermittelte Wert erscheint sehr zuverlässig, da er in guter Übereinstimmung sowohl nach der DTA-Methode, als auch nach der Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur bestimmt wurde.

⁷) Bei längeren Haltezeiten oberhalb 1000°C treten rasch Verluste an Lithium auf!

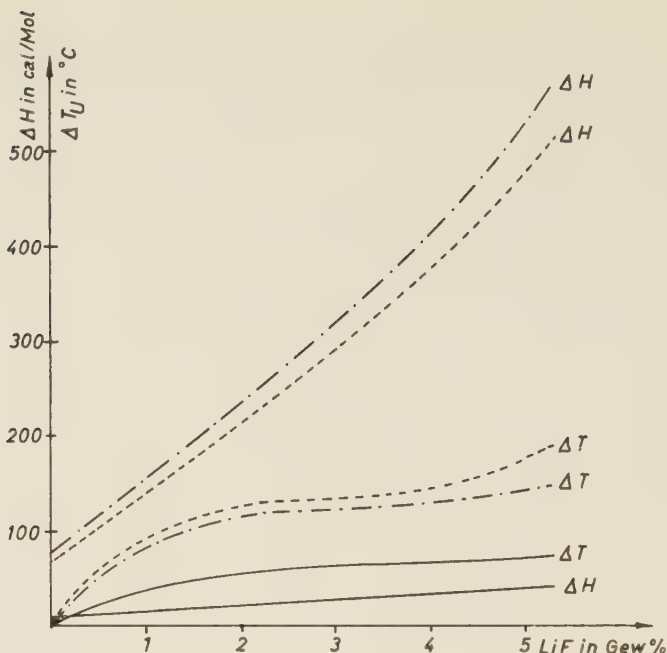


Abb. 12. Der Einfluß von LiF auf die Transformationsenthalpien und die Umwandlungstemperaturen des Mg-Metasilikates. Gestrichelt: Rhombischer Enstatit $\rightarrow$ Hoch-Klinoenstatit. Strichpunktirt: Tief-Klinoenstatit $\rightarrow$ Hoch-Klinoenstatit. Ausgezogen: Hoch-Klinoenstatit $\rightarrow$ Protoenstatit. Es ergibt sich insgesamt eine sehr starke Beeinflussung der jeweiligen Transformationen durch den Mineralisator.

Tabelle 3

Thermische Vorgeschichte:	$\Delta H^{\circ}_{\text{TKE}^* \rightarrow \text{HKE}}$ [cal/Mol]	T_U [°C]
1 Tag bei 1500° C; anschließend 22 Tage bei 920° C getempert und abgeschreckt:	92	1120
Nächste DDK-Aufnahme: (Wiederholung)	64	1100
Von 1500° C abgeschreckt:	51	1100
Zum Vergleich:		
Mehrere Monate bei Raumtemperatur gelagert (gut kristallisiert und rel. grobkörnig):	77	1080
Synthese aus MgCO_3 und SiO_2 bei 1450° C/3 Tage: (feinkristallin, Kristalle teilweise in Glasphase eingebettet)	Keine meßbaren Effekte	Kein def. Umwandlungspunkt

* $\Delta T = 20^{\circ}/\text{min}$

Aus den Darlegungen in Tabelle 3 kann ersehen werden, daß allein schon durch die verschiedene thermische Beanspruchung der Substanz bei konstanter Korngröße deutliche Unterschiede im Umwandlungsverhalten hervorgerufen werden. Noch gravierendere Differenzen ergeben sich bei unterschiedlicher Wahl der Synthesebedingungen, etwa in dem Sinne, daß sehr feinkörnige oder gröber kristallisierte, gestörte oder geordnete Kristallphasen erhalten werden, wie der Vergleich mit dem zuletzt angeführten Beispiel zeigt.

e) Thermodynamische Ausdeutung der Ergebnisse

Die kalorimetrischen Messungen zeigen als wichtigstes Ergebnis, daß die Übergangsenthalpien der Enstatit/Hoch-Klinoenstatit-Umwandlung immer deutlich kleiner sind als die der entsprechenden Transformation von Tief-Klinoenstatit in Hoch-Klinoenstatit, die in manchen Fällen (z.B. mit 5% LiF) nur bei geringfügig niedrigerer Temperatur erfolgt. Daraus ergibt sich, daß Enstatit die Phase mit dem höheren Energie- und Entropieinhalt gegenüber dem Tief-Klinoenstatit darstellt. Weil in dem betrachteten Temperaturbereich (900° C—940° C bei 2—5% LiF) aber Tief-Klinoenstatit direkt in die rhombische Modifikation umgebildet werden kann (vgl. T. I. PROKOPOWICZ u. F. A. HUMMEL), muß ΔG° für den betrachteten Übergang < 0 sein, gemäß:

$$\Delta G^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{E}} = \Delta H^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{E}} - \underbrace{T \cdot \Delta S^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{E}}}_{< 0} < 0$$

Da mit sinkender Temperatur die gebundene Enthalpie ($T \cdot \Delta S$) stärker abnimmt als die Gesamtenthalpie, ist eine Temperatur zu erwarten, bei der $\Delta G^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{E}} = 0$ wird, bei der also beide Phasen im Gleichgewicht stehen und unterhalb der $\Delta G^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{E}} > 0$ wird, also einen Bereich, in dem Tief-Klinoenstatit das stabile Polymorphe darstellen muß. Tief-Klinoenstatit sollte demnach ein echtes Stabilitätsfeld unterhalb dem des rhombischen Enstatits besitzen, der eine Hochtemperaturphase darstellt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Resultat von Höchstdruckversuchen, wo gemäß Extrapolation zu 1 atm ebenfalls ein Stabilitätsfeld des Tief-Klinoenstatits unter dem des Enstatits zu erwarten ist. Die erhöhte Entropie der rhombischen Phase ergäbe sich dann im wesentlichen in Anlehnung an R. G. J. STRENS aus der gegenüber der monoklinen Phase erhöhten Symmetrie, die in dem Ausdruck für die Gesamtentropie der kristallinen Phase

$$S_{\text{gesamt}} = E/T + S_{\text{vibr.}} + S_{\text{konf.}}$$

$E = \text{Gitterenergie}$

zu einer Zunahme der Terme $S_{\text{vibr.}}$ und $S_{\text{konf.}}$, also dem Schwingungsanteil und dem konfigurativen Anteil der Gesamtentropie führt. Die gemessenen thermodynamischen Daten der polymorphen Übergänge ermöglichten nun die Aufstellung von $G^\circ = f(T)$ -Diagrammen für den gesamten Temperaturbereich unter der Voraussetzung, daß die Molwärmen der einzelnen Polymorphen exakt bekannt wären. Diese sind jedoch nur für Tief-Klinoenstatit

und für rhombischen Enstatit bestimmt und bei der bislang erreichten Meßgenauigkeit werden weder die Übergangswärmen noch die dabei erfolgenden etwaigen Änderungen in den Molwärmen erfaßt (vgl. Abb. 13).

Dennoch ist es möglich, ein Stabilitätsdiagramm zu konstruieren, das zumindest die wahrscheinlichsten Verhältnisse wiedergibt. Man geht dabei von einem — auch tatsächlich gegebenen — monotonen Anstieg der Molwärmen mit zunehmender Temperatur aus. Nimmt man demgemäß einen hypothetischen Verlauf der Enthalpiekurve für Tief-Klinoenstatit an ($H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ bewege sich im cal-Bereich), so lassen sich mit den Bestimmungsstücken der Übergangsenthalpien und der Umwandlungstemperaturen Kurvenscharen nach der Methode der „enveloping tangents“ (siehe W. EITEL) konstruieren, die den gemessenen Werten am besten gerecht werden. Der Verlauf der Enthalpiekurven gibt dann, jeweils bezogen auf die willkürlich gewählte des Tief-Klinoenstatits, die Unterschiede in den Molwärmen u.s.w. wieder.

Abb. 14 zeigt das in vorstehend beschriebener Weise gewonnene Stabilitätsdiagramm.

Aus der graphischen Darstellung ergibt sich, daß unter den genannten Voraussetzungen der Übergangspunkt von Tief-Klinoenstatit in Enstatit in dem Temperaturbereich um 500°C zu erwarten sein sollte. Ferner läßt es sich leicht einsehen, daß, bei der Änderung der Bildungsenthalpie oder der Molwärme nur eines der Polymorphen, also etwa z. B. des Tief-Klinoenstatits, veränderte Eigenschaften im Gesamtsystem resultieren müssen.

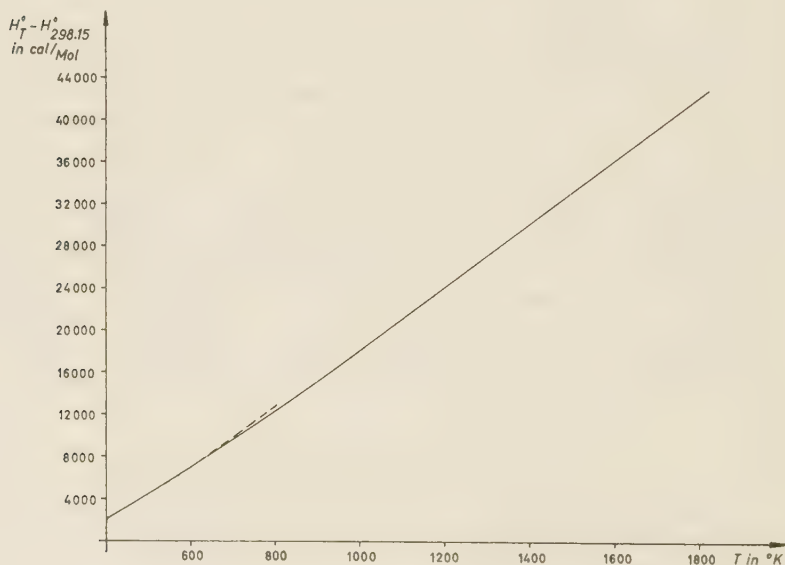


Abb. 13. Experimentell ermittelter Verlauf der Enthalpien für Enstatit (gestrichelt) und Tief-Klinoenstatit (ausgezogen). Transformationsenthalpien werden nicht erfaßt. (Literatur: K. K. KELLY (1962)-Zahlenwerte im Anhang.)

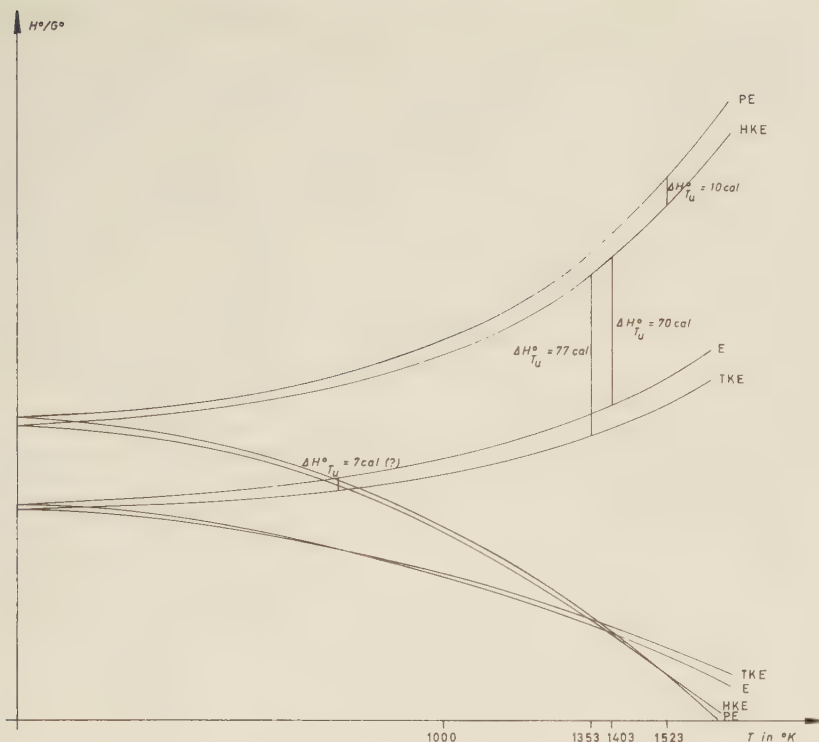


Abb. 14. Stabilitätsdiagramm der MgSiO_3 -Modifikationen. Zugrundegelegt wurden die gemessenen Übergangsenthalpien und Transformationstemperaturen. Vorausgesetzt wurde ein monotoner Anstieg der Wärmekapazitäten mit der Temperatur bei Anwendbarkeit des III. Hauptsatzes; der jeweils energiereicheren Modifikation wird im gesamten Temperaturbereich die höhere Molwärme zugeschrieben. Alle Kurven sind bezogen auf einen hypothetischen Verlauf der Enthalpiekurve des Tief-Klinoenstatits. Es wird angenommen, daß die gemessene Umwandlungstemperatur der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur der Polymorphen entspricht.

K. TORKAR weist darauf hin, daß in der Festkörperthermodynamik nur sehr selten feste Stoffe in ihrer gut kristallisierten, kompakten und daher stabilen Form — an der im allgemeinen die thermodynamischen Daten gemessen werden — an einer Reaktion teilnehmen. Neben unterschiedlichen Synthesebedingungen führt vor allem Zerkleinerung zu einer Vergrößerung der Oberfläche und zu erheblichen Gitterstörungen im Inneren der einzelnen Körner. Es ist daher verständlich, daß unterschiedlich dargestellte und behandelte Festkörper Diskrepanzen in ihren Reaktionsabläufen, also auch in ihren polymorphen Übergängen zeigen, die ja immer gemäß den wahren energetischen Zuständen des jeweiligen Pulvers ablaufen.

Nach G. F. HÜTTIG wird der Mehrgehalt an Freier Enthalpie, den man auch als Aktivität Ar^* bezeichnet, gegenüber dem stabilen Zustand zur Kennzeichnung der jeweiligen Substanz herangezogen. Insgesamt ergibt

sich damit auch ein Mehrgehalt an Enthalpie, eine erhöhte Molwärme und eine von Null verschiedene Nullpunktsentropie.

Die Aktivität eines Stoffes zeigt somit an, in welchem Ausmaße sich die Affinität einer Reaktion und auch ihre Gleichgewichtslage verschieben, wenn sich „aktive“ anstelle von stabilen Stoffen daran beteiligen. Demgemäß sind je nach der Aktivität des untersuchten MgSiO_3 -Präparates Unterschiede in seinem polymorphen Verhalten zu erwarten. Ein überzeugendes Beispiel für den Einfluß der „Aktivität“ läßt sich bei der Synthese von rhombischem Enstatit anführen: Geht man bei einem Gehalt von 2% LiF von MgO -Pulver und Quarzpulver aus, so verläuft die Reaktion bei 980°C meist nur bis zu Tief-Klinoenstatit (bzw. dessen Hochphasen); wird anstelle von MgO jedoch hochaktives Magnesiumoxid eingesetzt, das in einer Zersetzungsreaktion direkt aus MgCO_3 gewonnen werden kann, so ergibt sich rasch die stabile Endstufe des rhombischen Enstatits.

Umgekehrt werden ohne Zusatz von Flußmitteln bei etwa 1450°C aus MgO und SiO_2 relativ große MgSiO_3 -Kristalle erhalten, während aus MgCO_3 und SiO_2 feinkristalline, „hochaktive“ Präparate resultieren.

Welche Einflüsse sind hieraus nun im einzelnen auf die polymorphen Übergänge zu erwarten?

Der Einfluß der thermischen Vorgeschichte bei konstanter Korngröße des untersuchten MgSiO_3 -Pulvers ist hierbei schon demonstriert worden. Zu erörtern wäre noch der Einfluß variabler Korngröße, die gemäß den Synthesebedingungen des jeweiligen Präparates gesteuert werden kann. Nach M. J. BUEGER äußert sich diese bei polymorphen Umwandlungen in zweierlei Hinsicht, nämlich in

1. einer Änderung der Transformationsgeschwindigkeit und 2. einer Änderung der Umwandlungstemperatur ($p = \text{const.}$). Häufig herrscht die Meinung, man könne allgemein (polymorphe) Phasenänderungen beschleunigen, indem die Substanz fein pulverisiert eingesetzt wird. Diese Auffassung ist nur dann richtig, wenn beide Polymorphe auch über eine Gasphase oder eine flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen und wechselseitig transformiert werden können, also bei voneinander vollkommen unabhängigen Strukturen mit reinen Phasenübergängen I. Ordnung (vgl. A. R. UBBELOHDE). Es wird nämlich in diesem Falle durch eine Verringerung der Korngröße der Dampfdruck bzw. die Aktivität in der Lösung erhöht. Das Gesagte gilt jedoch nicht für Umwandlungen vom dilatationalen oder displaziven Typ. Hier breitet sich die Umwandlung nach Überschreiten der Gleichgewichtsbedingung wellenförmig von einem Keimzentrum im Kristall aus. Die Bildung eines solchen Primärbereiches der unter den betrachteten p, T -Bedingungen stabilen Modifikation erfordert jedoch eine bestimmte Aktivierungsenergie. Bei einem Einkristall muß sich folglich nur *ein* Primärbereich bilden, um die Transformation des gesamten Kristalls herbeizuführen. Liegt die gleiche Probe feinpulverisiert vor, so muß sich in jedem Korn eine „Keimzelle“ bilden, was bei gleicher Temperatur entsprechend mehr Zeit in Anspruch nimmt. Man kann also in Anlehnung an M. J. BUEGER folgendes Schema aufstellen:

Charakter der Umwandlung:	Korngröße:	Umwandlungsgeschwindigkeit:
Reine Übergänge I. Ordnung (thermodynamisch diskontinuierliche Übergänge)	abnehmend	zunehmend
Übergänge II. Ordnung oder Misch- typen (thermodynamisch kontinuierliche Übergänge)	zunehmend	abnehmend
	abnehmend	abnehmend
	zunehmend	zunehmend

Die Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße kann uns also einen ersten Hinweis auf die Ordnung des vorliegenden polymorphen Überganges geben.

Übertragen wir dieses Schema auf die Polymorphie der Mg-Metasilikate, wo die Übergänge umso deutlicher und ausgeprägter werden, je besser und je größer kristallisiert die untersuchten Substanzen sind, so stellen wir fest, daß hier mit großer Wahrscheinlichkeit thermodynamisch kontinuierliche Umwandlungen oder Mischtypen, zumindest für die $\text{TKE} \rightleftharpoons \text{HKE}$, $\text{E} \rightleftharpoons \text{HKE}$ und $\text{HKE} \rightleftharpoons \text{PE}$ Transformationen vorliegen müssen. Dies ist nach A. R. UBBELOHDE auch zu erwarten, weil die Strukturen dieser polymorphen Reihe mit Sicherheit nicht unabhängig voneinander sind. Für den Übergang von Tief-Klinoenstatit in Enstatit deuten gewisse Anhaltspunkte aus Höchstdruckversuchen (s. folgende Kapitel) auf eine mehr diskontinuierliche Umwandlung vom rekonstruktiven Typ hin.

Ebenso ist ein allgemeiner Einfluß der Kristallgröße auf die Umwandlungstemperaturen zu erwarten. Die Enthalpie der Polymorphen wird durch Zerkleinern infolge Ausbildung neuer Oberfläche erhöht. Dieser Effekt ist jedoch bei den einzelnen Polymorphen unterschiedlich, da im allgemeinen die Oberflächenbesetzung der Tieftemperaturmodifikation deutlich größer ist als die der entsprechenden Hochphase, wodurch die Oberflächenenergien erhöht sind. Es ist daher durchaus möglich, daß bei fortschreitender Zerkleinerung die Enthalpieinhalte zweier Polymorpher relativ zueinander verändert werden können. Analoges gilt für die Entropien. Die Hochtemperaturphase ist in der Regel durch eine höhere Entropie gekennzeichnet; sie kann als ungeordneter (höhere Symmetrie!) gegenüber der Tieftemperaturmodifikation aufgefaßt werden. Ebenso sind aber auch die Oberflächenbereiche der Tieftemperaturphase relativ ungeordneter gegenüber dem Kristallinneren. Damit nähern sich insgesamt die thermodynamischen Eigenschaften der Tieftemperaturphase mit fallender Korngröße denen der Hochphase an, so daß der Hoch-Tief-Übergang auch unterhalb des eigentlichen Umwandlungspunktes nicht mehr erfolgt.

Unter diesem Gesichtspunkt muß sicherlich auch das mehrfach beobachtete Auftreten von Protoenstatit bei Raumtemperatur gesehen werden (vgl. P. A. LANGE u. M. KOLTERMANN), sowie das damit zusammenhängende Steatitproblem, also die Stabilisierung von Protoenstatit über Jahrzehnte, wenn bestimmte Brennbedingungen bei der Synthese gemäß:



eingehalten werden. Die entstehenden Protoenstatitkeime liegen dann in eine glasige SiO_2 -Matrix eingebettet und werden am Größenwachstum gehindert (vgl. F. YASUNO). Neben dem rein physikalischen Effekt, das durch die umgebende Matrix die beim Übergang in Tief-Klinoenstatit erfolgende Volumenverminderung behindert wird, sind daneben vermutlich auch die Umwandlungspunkte in Hoch- bzw. Tief-Klinoenstatit so weit erniedrigt, daß Protoenstatit in dieser Form die stabile Modifikation im gesamten Temperaturbereich darstellen mag, d. h. ΔG° für den Übergang von hochaktivem Protoenstatit in hochaktiven Tief-Klinoenstatit wäre bis herunter zur Raumtemperatur > 0 .

Wird die obengenannte Synthesereaktion hingegen so gesteuert, daß größere Cristobalitkristalle entstehen, wodurch dann auch die Bildung größerer Protoenstatitkristalle möglich wird, so kann die polymorphe Reihe der Hoch-Tief-Umwandlungen durchlaufen werden. Auch andere Beimeinungen können über eine Kornvergrößerung zum Zerfall des Steatites führen, wie am Beispiel Fe^{2+} -haltiger Talke nachgewiesen werden konnte (vgl. auch das von M. J. BÜRGER angeführte Beispiel des Opals!).

Nach der Besprechung dieser mehr den Keramiker betreffenden Aspekte der Polymorphie des MgSiO_3 , möge der dem Petrologen besonders interessierende Einfluß hoher Drucke erörtert werden. Die Änderung der Freien Enthalpie mit dem Druck bei konstanter Temperatur ist gegeben gemäß:

$$\left(\frac{\delta G^{\circ}}{\delta p} \right)_T = V.$$

Die Stabilitätsverhältnisse polymorpher Phasen sind bei konst. Temperatur also eine Funktion ihres Volumens und zwar dahingehend, daß mit steigendem Druck die dichten Phasen begünstigt werden. Es ist daher zu erwarten, daß bei Druckerhöhung die höhervolumigen Hochtemperaturphasen des MgSiO_3 , also zuerst Protoenstatit, dann Hoch-Klinoenstatit, instabil werden. Im Falle des Protoenstatits ist dies bestätigt (s. Abb. 15), wobei der Verlauf der Gleichgewichtskurve auf eine erhebliche Volumenvergrößerung beim Phasenübergang hindeutet. Hochdruckdaten über Hoch-Klinoenstatit sind noch nicht bekannt, doch kann hier auf analoge Verhältnisse geschlossen werden. Die bei den DTA-Untersuchungen festgestellte Hysterese bei der Umwandlung von Enstatit bzw. Tief-Klinoenstatit in ihre Hochtemperaturmodifikationen, die bis zu einige Hundert $^{\circ}\text{C}$ ausmacht, deutet nach C. N. R. RAO u. K. J. RAO auf erhebliche Volumenänderungen beim Phasenübergang hin. Die von den genannten Autoren an einer Reihe von Systemen durchgeführten Experimente ergaben, daß die Größe der Hysterese proportional ist der Volumenänderung beim Phasenübergang. Es ist also für Protoenstatit eine erheblich verminderte Dichte gegenüber Tief-Klinoenstatit und Enstatit zu erwarten. Die von W. LINDEMANN (1951) ermittelte Dichte von $d = 3,03 \text{ g/cm}^3$ für Protoenstatit wird dieser Forderung gerecht. Die von diesem Autor allerdings in einer späteren Arbeit für Protoenstatit ermittelte Dichte von $d_{\text{exp}} = 3,15 \text{ g/cm}^3$ und $d_{\text{ber}} = 3,168 \text{ g/cm}^3$ kann keinesfalls den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen. Dies zeigt sich auch, wenn man die d-

Werte von Protoenstatit bei Raumtemperatur mit den von W. LINDEMANN (1961) ermittelten im vorderen Winkelbereich vergleicht (s. a. Anhang!).

Tabelle 4

W. LINDEMANN (1951)			W. LINDEMANN (1961) ber.		Eigene Ergebnisse	
(hkl)	d[Å]	Int.	(hkl)	d[Å]	d[Å]	Int.
(121)	3,218	mst	(121)	3,307	3,229	34
(021)	3,184	sst	(021)	3,274	3,162	100
(220)	3,140	st	(220)	3,168		
(221)	2,957	m	(221)	2,972	Kein Reflex beobachtet!	
(311)	2,900	sst	(311)	2,895	2,899	56
(130)	2,820	sss	(130)	2,778	2,774	2
(031)	2,712	m	(kein Reflex!)		2,722	26
(002)	2,526	sst	(202)	2,530*	2,547	26
(131)	2,460	m	(230)	2,461	2,460	6
(122)	2,302	m	(400)	2,301	2,298	22
Gitterkonstanten:						
$a_0 = 9,70 \text{ Å}$			$a_0 = 9,681 \text{ Å}$		$^*(002) \cong 2,472 \text{ Å}$	
$b_0 = 8,89 \text{ Å}$			$b_0 = 8,739 \text{ Å}$		$(131) \cong 2,330 \text{ Å}$	
$c_0 = 5,24 \text{ Å}$			$c_0 = 5,202 \text{ Å}$		$(122) \cong 2,233 \text{ Å}$	
$\beta = 74^\circ 10'$			$\beta = 71^\circ 55'$			

Es ergibt sich, daß das Röntgendiagramm des Protoenstatits mit den nach W. LINDEMANN ermittelten Beugungswinkeln nicht vollständig in Übereinstimmung zu bringen ist. Darüber hinaus steht die sich aus dem Strukturvorschlag (1961) ergebende hohe Dichte in krassem Widerspruch zu allen diesbezüglichen experimentellen Ergebnissen (vgl. Optik: $n_\alpha = 1,602$; $n_\beta = 1,604$; $n_\gamma = 1,611$, gemäß W. LINDEMANN). Insgesamt ist also eine erneute Bearbeitung der Struktur des Protoenstatits dringend erforderlich.

Bezüglich der Dichten von Tief-Klinoenstatit und Enstatit können neuere Daten von A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON, TH. ERNST u. R. SCHWAB, sowie Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten von D. A. STEPHENSON, C. B. SCLAR u. J. V. SMITH herangezogen werden. Tabelle 5 gibt einen Überblick über Optik und Gitterkonstanten von reinem MgSiO_3 -Enstatit und Tief-Klinoenstatit nach Angaben der obengenannten Autoren.

Sowohl aus den Röntgendaten wie aus der Optik ergibt sich also, daß Enstatit eine geringfügig weniger dichte Phase im Vergleich zu Tief-Klinoenstatit darstellt. Bei steigendem Gesamtdruck sollte also das Feld des rhombischen Enstatits gegenüber dem des Tief-Klinoenstatits geringfügig in den Bereich höherer Temperaturen verschoben werden. Diese Verhältnisse sind in dem von F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND experimentell ermittelten Phasendiagramm der Abb. 15 angegeben.

Bei eigenen Versuchen konnte bei 900° C und 25 kb innerhalb von 2 Stunden kein Übergang von Tief-Klinoenstatit zu Enstatit beobachtet wer-

Tabelle 5. Optik und Gitterkonstanten von reinem MgSiO_3 -Enstatit und Tief-Klinoenstatit

A. Enstatit:

Optik: TH. ERNST u. R. SCHWAB
(Synthese: $1300^\circ \text{C}/25 \text{ kb}$)

$$n_\alpha = 1,647 \pm 0,001$$

$$n_\beta = 1,649 \pm 0,001$$

$$n_\gamma = 1,657 \pm 0,001$$

D. A. STEPHENSON et al.

(Synthese: $930^\circ \text{C}/62 \text{ kb}$)

$$n_\alpha = 1,650 \pm 0,001$$

$$n_\beta = 1,652 \pm 0,001$$

$$n_\gamma = 1,658 \pm 0,001$$

Gitterkonstanten:

TH. ERNST u. R. SCHWAB

$$a_0 = 18,203 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8,807 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 5,202 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$V/2 = 416,97 \text{ \AA}^3$$

D. A. STEPHENSON et al.

$$a_0 = 18,2249 \pm 0,0013 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8,8149 \pm 0,0008 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 5,1746 \pm 0,0008 \text{ \AA}$$

$$V/2 = 415,65 \text{ \AA}^3$$

B. Tief-Klinoenstatit:

Optik: TH. ERNST u. R. SCHWAB
(Synthese: $1450^\circ \text{C}/1 \text{ atm}$)

$$n_\alpha = 1,650 \pm 0,001$$

$$n_\beta = 1,653 \pm 0,001$$

$$n_\gamma = 1,660 \pm 0,001$$

D. A. STEPHENSON et al.

($500\text{--}780^\circ \text{C}/70 \text{ kb}$)

$$n_\alpha \quad \text{n. b.}$$

$$n_\beta \quad \text{n. b.}$$

$$n_\gamma = 1,660 \pm 0,001$$

Gitterkonstanten:

A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON

(Synthese: $700^\circ \text{C}/75 \text{ kb}$)

$$a_0 = 9,604 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8,815 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 5,170 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$\beta = 71,65 \pm 0,01^\circ$$

$$V = 415,47 \text{ \AA}^3$$

D. A. STEPHENSON et al.

(Siehe oben!)

$$a_0 = 9,6065 \pm 0,0011 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8,8146 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 5,1688 \pm 0,0006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108,335 \pm 0,009^\circ$$

$$V = 415,46 \text{ \AA}^3$$

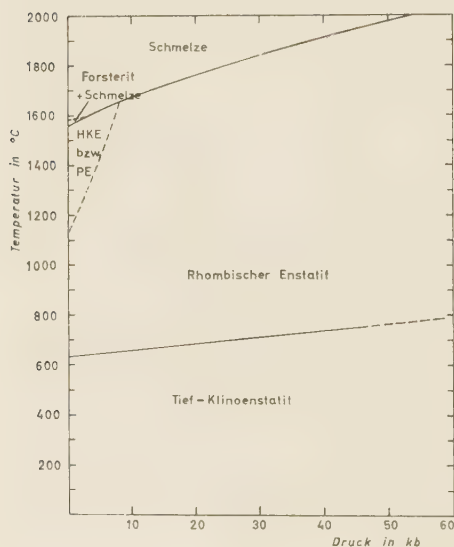
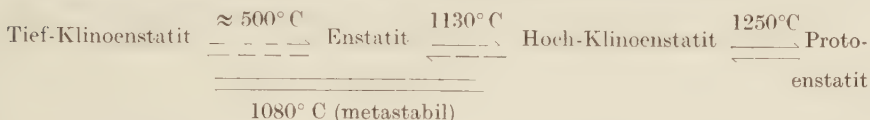


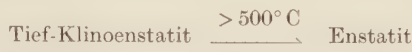
Abb. 15. Phasenbeziehungen des MgSiO_3 bei hohen Drucken nach F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND (geringfügig bezüglich des Hoch-Klinoenstatits modifiziert). Bei steigendem Druck verschwinden zunächst die Hochphasen zugunsten des rhombischen Enstatits, während das Feld des Tief-Klinoenstatits geringfügig zu höheren Temperaturen verschoben wird.

den. Dies deutet auf ein träges Umwandlungsverhalten hin, das von den obengenannten Autoren ebenfalls festgestellt wurde. Bei 1300° C und 25 kb erfolgte bei den eigenen Experimenten innerhalb der gleichen Zeit vollständige Umbildung zu Enstatit.

Die entstandenen Enstatitkriställchen lagen hierbei vollkommen unorientiert in den größeren Ausgangskristallen des Tief-Klinoenstatits, welche in ihren Umrissen noch erkennbar blieben. Dieser Befund deutet auf einen Phasenübergang von teilweise rekonstruktivem Typ hin. Insgesamt ergibt sich also am reinen MgSiO_3 bei 1 atm das folgende Phasenschema:



Bei Höchstdrucken:



Neuerdings wird mehrfach diskutiert, daß die Umwandlung von Enstatit in Tief-Klinoenstatit sehr stark vom Scherdruck abhängig sei (J. L. MUNOZ). Dennoch erscheint es nicht sinnvoll, Tief-Klinoenstatit als ein „Stressmineral“ zu bezeichnen, da dieser Begriff mit der thermodynamischen Theorie (J. VERHOOGEN) nicht in Einklang zu bringen ist. Man muß wohl annehmen, daß die in den Hochdruckapparaturen unvermeidlichen Scherdrucke in gewissen Bereichen der Proben zu lokalen Druckerhöhungen führen, die u.U. den auflastenden Gesamtdruck weit übersteigen können. (Selbst beim Verreiben im Labormörser bei Raumtemperatur können Hochdruckumwandlungen erzielt werden, wie am Beispiel von PbO_2 , MnF_2 , CaCO_3 , PbO und Sb_2O_3 von F. DACHILLE u. R. ROY nachgewiesen wurde.) Es ist daher möglich, daß diese Bereiche gemäß dem höheren Druck umgebildet werden, obwohl die Hauptmenge der Substanz sich noch im Stabilitätsfeld des Enstatits befindet: demgemäß ergäben sich dann im vorliegenden Fall bei den entsprechenden Gesamtdrucken erhöhte Umwandlungstemperaturen (vgl. D. H. LINDSLEY u. J. L. MUNOZ).

II. Das System MgSiO_3 - FeSiO_3

1. Bisherige Ergebnisse

Die Klärung der Stabilitätsverhältnisse am reinen MgSiO_3 kann im weiteren als Ausgangspunkt dienen für die petrologisch interessanteren eisenhaltigen Mischglieder im System MgSiO_3 — FeSiO_3 , das seit den grundlegenden Untersuchungen von N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER nicht mehr bearbeitet wurde. Zuvor sei noch einmal tabellarisch zusammengefaßt, welche Kationen nach eigenen Untersuchungen die thermische Stabilität der im genannten System besonders interessierenden Orthopyroxenphase beeinflussen.

Tabelle 6

Ion:	Stabilität der rhomb. Phase:	Reaktionsgeschwindigkeit:	Metasilikatbildung:
Li ⁺	erniedrigt	stark erhöht	stark begünstigt
Na ⁺	stark erniedrigt	geringfügig erhöht	schwach erniedrigt
Ca ²⁺	erniedrigt; rhomb. Enstatit wird Hochphase	erhöht	begünstigt
Ni ²⁺	stark erhöht	stark erniedrigt	erniedrigt**
Fe ²⁺	stark erhöht (bis 25 At%!)	stark erhöht	begünstigt***
Fe ³⁺	erniedrigt (?)	erhöht	erniedrigt
Co ²⁺	erhöht	erniedrigt	(?) **

* Siehe Kapitel III!

** R. G. SCHWAB (1968)

*** R. G. SCHWAB (1967)

Aus der Übersicht ergibt sich, daß in natürlichen Systemen eine wesentliche Beeinflussung nur durch Eisen und Calcium, in geringerem Umfange durch Natrium zu erwarten ist. Letzteres wird jedoch im allgemeinen in die Mg-Metasilikate in größeren Mengen nicht aufgenommen. Nachdem bereits festgestellt wurde, daß Fe²⁺ zu einer besonderen Begünstigung der rhombischen Phase im Bronzit-Hypersthenbereich führt, schien unter dem Gesichtspunkt der am reinen MgSiO₃ festgestellten Phasenbeziehungen eine neuerliche Überarbeitung der polymorphen Relationen im System MgSiO₃—FeSiO₃ notwendig. Bei der Untersuchung eisenhaltiger Metasilikate ist die Beherrschung des Sauerstoffpartialdruckes bei hohen Temperaturen und bei sehr langen Reaktionszeiten von ausschlaggebender Bedeutung. Es sollen deshalb kurz die zur Verfügung stehenden experimentellen Verfahren diskutiert werden.

2. Die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdruckes bei hohen Temperaturen

Die von N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER entwickelte Methode unter Verwendung von Eisentiegeln im Stickstoffstrom bot viele Jahre die einzige brauchbare Möglichkeit zur Untersuchung eisenhaltiger Silikatsysteme; sie wird mitunter auch heute noch verwendet (H. GÜSSREGEN; H. S. YODER u. C. E. TILLEY). Daneben kommen jedoch in zunehmendem Maße auch andere Verfahren zur Anwendung, nämlich:

1. Konstante Zusammensetzung der kondensierten Phasen: Proben definierten Oxidationsgrades (z.B. Fe₂O₃ + Fe_{met.}) werden in evakuierten Ampullen aus Quarzglas oder in zugeschweißten Platinbehältern untersucht und es wird angenommen, daß sich während des Experimentes die totale Zusammensetzung der kondensierten Phasen nicht ändert (R. SCHUMANN JR., R. G. POWELL u. J. F. MICHAEL).

2. Homogene Gasgleichgewichte: H₂O/H₂, CO₂/H₂, CO₂/CO-Gemische werden zur Einstellung definierter Sauerstoffpartialdrucke verwendet. Der

Austausch von O_2 zwischen Gasphase und den kondensierten Phasen erfolgt trotz des niedrigen Partialdruckes sehr rasch (vgl. R. H. NATZIGER u. A. MUAN).

3. Heterogene Gasgleichgewichte (sog. Puffermethode): Zur Verwendung kommen hierbei zwei oder mehrere kondensierte Phasen, die im Gleichgewicht mit molekularem Sauerstoff stehen, etwa



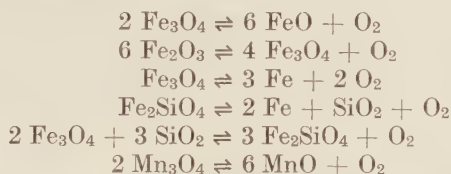
Der Gleichgewichtspartialdruck ergibt sich dann bei $p, T = \text{const.}$, gemäß:

$$\Delta G^\circ_T = -R T \ln p_{O_2}$$

$$p_{O_2} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{R T}}$$

aus der Freien Grundreaktionsenthalpie der gewählten heterogenen Gasreaktion. Bei konstantem Gesamtdruck kann also durch Variation von T der Sauerstoffpartialdruck verändert werden.

Folgende Sauerstoffpuffer werden im wesentlichen noch neben den bereits vorstehend erwähnten verwendet:



Mit Hilfe dieser Puffer ist es möglich, einen sehr weiten Bereich des Sauerstoffpartialdruckes experimentell zu beherrschen. Wird die Menge der Puffermischung groß im Vergleich zur Probe gewählt, so wird letzterer der Gleichgewichtspartialdruck des Puffers aufgezwungen. Die Gleichgewichtspartialdrucke der wichtigsten Sauerstoffpuffer wurden kürzlich von TH. ERNST, B. PERDIKATIS u. R. G. SCHWAB anhand neuerer thermochemischer Daten bis in den Hochtemperaturbereich berechnet. Dieses Verfahren liefert bei höheren Temperaturen genauere Werte als direkte Gleichgewichtsmessungen (F. D. RICHARDSON u. C. B. ALCOCK).

Die Berechnung von ΔG°_T erfolgt dabei gemäß $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$ aus den Grundreaktionsenthalpien und -entropien, die nach

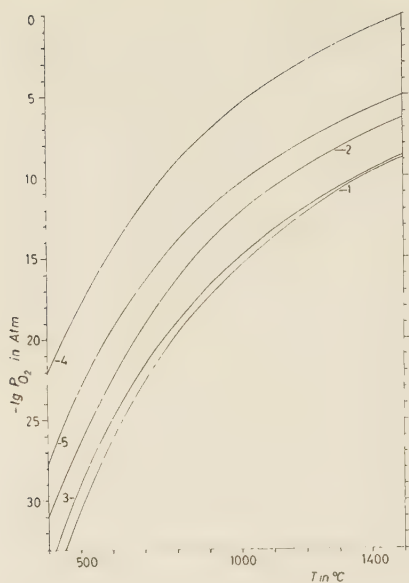
$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298,15} + \Delta a(T-298,15) + 1/2 \Delta b(T^2-298,15^2) - \Delta c(T^{-1}-298,15^{-1})$$

und

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298,15} + \Delta a (\ln T - \ln 298,15) + \Delta b(T-298,15) - 1/2 \Delta c (T^{-2}-298,15^{-2})$$

$$\text{wobei } C_p = a + bT + cT^{-2}$$

ermittelt werden können (V. I. BABUŠKIN, G. M. MATVEEV, O. P. MČEDLOV-PETROSJAN). Abb. 16 zeigt die Gleichgewichtspartialdrucke der wichtigsten



- 1 $2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
- 2 $3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$
- 3 $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$
- 4 $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 5 $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$

Abb. 16. Die Sauerstoffpartialdrucke der wichtigsten Puffermischungen bei 1 atm nach Berechnungen von TH. ERNST, B. PERDIKATIS u. R. SCHWAB (1969).

Sauerstoffpuffer nach neueren Berechnungen. Aus den Diagrammen kann ersehen werden, daß damit ein sehr weiter Bereich an Sauerstoffdrücken experimentell zugänglich wird. Die experimentelle Anwendung der hier kurz dargelegten „Fest-Gas-Gleichgewichte“ erfolgte erstmals durch H. P. EUGSTER im hydrothermalen Bereich. Die Puffermischung besteht hierbei aus Sauerstoffpuffer + Wasser; die Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes ergibt sich über einen dem Po_2 entsprechenden Wasserstoffpartialdruck.

Puffermethoden zur Behandlung trockener Schmelzen beschreiben J. B. MAC CHESNEY u. A. MUAN (1961), sowie zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken (Indikatormethode) H. SCHRÖCKE u. A. TRUMM (1968), wobei in beiden Fällen Probe und Puffer (bzw. Indikator) in evakuierten Quarzglasampullen gehalten werden. Die Verwendung evakuierter Quarzglasampullen ermöglicht jedoch nicht langdauernde Untersuchungen oberhalb 1200°C , da hier bereits erhebliche Diffusionserscheinungen durch die Wände der Ampulle auftreten. Darüber hinaus erfolgt deren allmähliche Zerstörung durch Rekristallisation.

Das in vorliegender Arbeit verwendete und bereits früher beschriebene Pufferverfahren (R. G. SCHWAB 1967) arbeitet gemäß Abb. 17 in einem gasdichten Reaktionsrohr, das mit einem Hg-Überdruckventil versehen ist. Puffer und Probe werden entweder an Stellen genau bekannter Temperatur in einem längeren Rohrofen plaziert (vorteilhaft bei Synthesen), oder in ge-

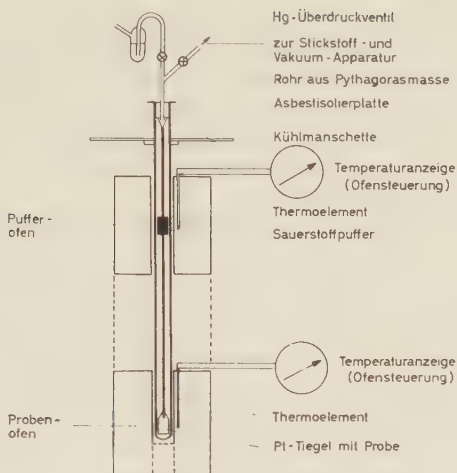
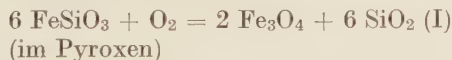


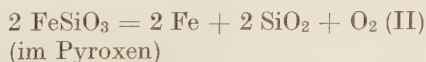
Abb. 17. Schematische Darstellung der in vorliegender Arbeit verwendeten Synthesemethode.

trennten Puffer- bzw. Probenöfen (geeignet für Gleichgewichtsmessungen). Während des Versuches wird ein konstanter N_2 -Überdruck aufrechterhalten und zwar derart, daß das Gasvolumen im Reaktionsraum prakt. konstant bleibt. Versuchsdauer und Temperatur sind innerhalb der materialbedingten Grenzen beliebig wählbar. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt dabei sehr rasch; so werden bei $1300^\circ C$ unter den Bedingungen des Fe/FeO -Puffers schon nach etwa 10 min aus den Oxiden Fe_2O_3 , MgO , CaO und SiO_2 Fe^{3+} -freie Pigeonite mit 25 At% Fe^{2+} erhalten (s. Kapitel III). Ebenso ist es unter veränderten Bedingungen möglich, metallisches Eisen aus dem Pyroxen zur Ausscheidung zu bringen. Die hierbei formal erforderlichen Sauerstoffpartialdrucke sind von einer Größenordnung ($\leq 10^{-15}$ atm), die als physikalisch nicht mehr sinnvoll aufgefaßt werden kann. Es muß daher angenommen werden, daß die Gleichgewichtseinstellung vermittels geringer Anteile an sauerstoffhaltigen Gasen (z.B. CO_2 oder H_2O), also letzten Endes über homogene Gasgleichgewichte erfolgt. Die Sauerstoffpartialdrucke, die bei der Untersuchung des Systems $MgSiO_3 - FeSiO_3$ erforderlich sind, müssen so gewählt werden, daß weder reduktive, noch oxidative Zerstörung des jeweils untersuchten Mischkristalls eintritt.

Die hierbei erforderlichen P_{O_2} , T — Bedingungen bei 1 atm sind in Abb. 18 für die Gleichgewichte



und

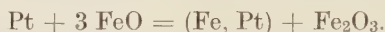


für $x = 1$, also für die reinen Phasen und bei Gleichung I zusätzlich für die Konzentrationen $_{Pyr}Fe^{2+} = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1$ und $0,05$ angegeben (ausgezogene Linien). Für Olivin sind zum Vergleich die entsprechenden

Gleichgewichtskurven (mit Ausnahme von $o\text{I}^{\text{a}}\text{Fe}^{2+} = 0,05$) eingezeichnet (gestrichelt). Weiterhin sind die entsprechenden Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdrucke für Wasser unter 1 atm, 2000 atm und 5000 atm (G. C. KENNEDY) in das Diagramm aufgenommen worden.

Die geforderten Po_2 -Bedingungen bei Untersuchungen im System $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$ können demnach im wesentlichen durch den Eisen-Wüstit-Puffer eingestellt werden.

Bei hohen Drucken dagegen muß entweder auf das Eisentiegel-Verfahren (vgl. L. H. COHEN, K. ITO u. G. C. KENNEDY) zurückgegriffen, oder die Proben unter definierten Po_2 -Bedingungen randvoll in kleine Pt-Tiegelchen eingeschmolzen werden, so daß während des Hochdruckversuches eine konstante Zusammensetzung der kondensierten Phase angenommen werden kann (A. HIRSCHBERG u. R. G. SCHWAB). Diskutiert wird häufig bei der Synthese in Pt-Behältern der Entzug von Eisen aus der Probe, da sich letzteres mit Platin lückenlos legiert. R. B. SOSMAN u. J. C. HOSTETTER nehmen hierbei eine Disproportionierung des Fe^{2+} in Fe^{3+} und Fe-Metall an, etwa im Sinne der Gleichung



Nach eigenen Erfahrungen wird dieser Entzug von Eisen erheblich, wenn bei Oxidation der Eisensilikate Eisenoxide oder bei Reduktion met. Eisen abgeschieden werden und in direkten Kontakt mit der Wandung kommen. Wird jedoch das Eisensilikat in seinem Stabilitätsbereich gehalten, so hält sich der Verlust an Eisen in weitgehend vernachlässigbaren Grenzen. Dieser Befund steht auch im Einklang mit theoretischen Überlegungen, wie sich zeigen läßt:

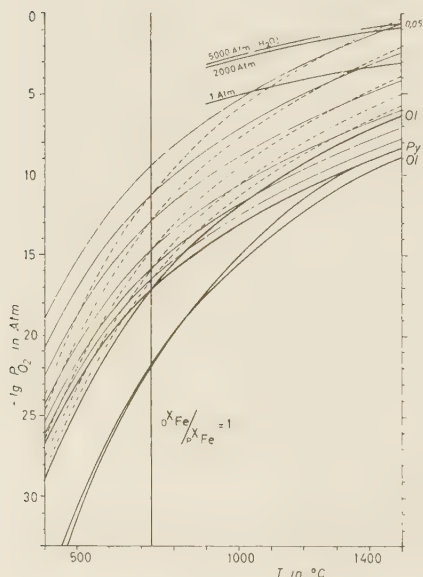
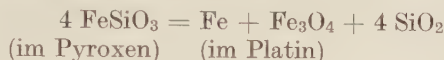


Abb. 18. Die Sauerstoffdrucke gemäß den Gleichungen (I) und (II) für die reinen Stoffe und für $\text{Py}^{\text{a}}\text{Fe}^{2+} = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1$ u. $0,05$ (ausgezogene Linien). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für Olivin, sowie die Sauerstoffpartialdrucke von H_2O bei verschiedenen Drucken angegeben.

Wird z.B. ein Mg, Fe-Pyroxen in seinem Stabilitätsbereich in einem Platintiegel unter bestimmten p,T-Bedingungen getempert, so wäre ein Entzug von Fe^{2+} (unter Disproportionierung) und Legierung mit dem Platin etwa nach folgender Gleichung möglich:



Im Gleichgewicht ergibt sich dann:

$$\Delta G^\circ_T = RT \ln_{\text{Py}} a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{PtFe}}(\text{K}).$$

Für 1310° C und 1410° C ergibt die Berechnung folgende Gleichgewichtskonstanten:

$$\begin{aligned} K_{1583} &= 1,35 \quad (\Delta G^\circ_{1583} = 0,9 \text{ kcal}) \\ \text{und} \quad K_{1683} &= 0,93 \quad (\Delta G^\circ_{1683} = -0,2 \text{ kcal}). \end{aligned}$$

Einem Eisengehalt von 25 Mol% FeSiO_3 im Pyroxen entspräche dann — ideales Verhalten vorausgesetzt — eine Gleichgewichtskonzentration von etwa 0,3 At% Fe im Platin bei 1310° C und von 0,4 At% Fe bei 1410° C, also Werte, die sich durchaus noch in vertretbaren Grenzen halten.

Die Situation ist etwas ungünstiger beim Vorliegen von Schmelzphase mit einer im allgemeinen geringeren Bildungsaffinität der Eisenkomponenten und mit zusätzlich innigerem Kontakt zur Platinwandung. Es ist in diesem Falle günstig, die Tiegelchen zuvor mit der Schmelzphase ins Gleichgewicht zu setzen, d. h. also mit etwas Eisen zu legieren.

3. Synthese und Untersuchung der Mg, Fe-Pyroxene

Die Synthese der Mg, Fe-Pyroxene gelingt mit vorstehend beschriebener Methode mühelos bis etwa 60 Mol% FeSiO_3 ; darüber hinaus tritt in zunehmendem Maße Zersetzung in Olivin + Tridymit ein (s. Abb. 22). Da bei Anwesenheit von Fe^{2+} die Bildungsgeschwindigkeit der Metasilikate erheblich erhöht ist, gelingt im allgemeinen bei relativ kurzen Reaktionszeiten die Darstellung gut und grob-kristallisierter Pyroxene. Im Bereich von oberhalb 15 Mol% FeSiO_3 bis etwa 35 Mol% FeSiO_3 werden bei Synthesetemperaturen von 1320° C—1400° C rhombische Orthopyroxene erhalten, die selbst im Gleichgewicht mit Schmelze keine Umwandlung erfahren. Auch sonst können im gesamten Temperaturbereich keine polymorphen Umwandlungen dieser Pyroxene beobachtet werden. Bei Synthesen unterhalb 15 Mol% FeSiO_3 dagegen wird bei Raumtemperatur nur Tief-Klinoenstatit erhalten. Protoenstatit ist im Gegensatz zum reinen MgSiO_3 mit der Abschreckmethode nicht mehr faßbar (oberhalb 2,5 Mol% FeSiO_3 !).

Zur Klärung der Phasenbeziehungen unterhalb 15 Mol% diene ein natürlicher Bronzit aus Kraubath mit einem Gehalt von ~ 14 Mol% FeSiO_3 . Er entspricht damit in etwa dem von W. R. FOSTER (1951) verwendeten (~ 10 Mol% FeSiO_3). Wird dieser Bronzit unter Sauerstoffpartialdrücken, die weder Oxidation noch Reduktion bewirken, bei Temperaturen bis etwa 1400° C gehalten, so zeigt er selbst nach mehreren Wochen keine Phasenänderung. Dennoch wurden von W. R. FOSTER und auch von P. A. LANGE u.

M. KOLTERMANN polymorphe Änderungen bei wesentlich tieferen Temperaturen festgestellt. An dem Bronzit aus Kraubath wurde von den zuletzt genannten Autoren die Umwandlung in Protoenstatit ab 1300° C beobachtet. Diese zunächst widersprüchlichen Ergebnisse lassen sich leicht damit erklären, daß durch Oxidation in den Röntgengoniometern unterschiedliche Eisengehalte in den Proben auftreten und zwar ausschließlich als Funktion der Temperatur bei $P_{O_2} = 10^{-0,7} = \text{const.}$ (s. Abb. 18).

Die Bronzite zeigen dann ein der jeweiligen Eisen-Gleichgewichtskonzentration entsprechendes Umwandlungsverhalten. Die von den oben genannten Autoren festgestellte Umwandlung ihrer Bronzite in Protoenstatit stellt demnach keinen echten polymorphen Übergang, sondern eine Oxidationsreaktion dar, bei der das entstehende Metasilikat Phasenänderungen entsprechend seinem geringeren Eisengehalt erfährt. Diese Verhältnisse konnten anhand von DDK-Aufnahmen eindeutig belegt werden.

Wird ein Bronzit pulverförmig in den Tiegel der DDK-Apparatur eingesetzt und mit 20°/min aufgeheizt, so ergibt sich zunächst bei 850° C ein scharfer exothermer Effekt; dieser ist umso größer, je feinkörniger das Präparat gewählt wird. Grobkörnige Substanzen zeigen zunächst nur randliche Oxidation und entsprechend geringere Wärmeeffekte. Bei Temperaturerhöhung werden dann keine weiteren Ausschläge beobachtet; auffallend ist jedoch ab 1250° C ein Abknicken der Thermokurven in endothermer Richtung. Bei 1490° C erfolgt dann der Übergang in die Schmelze. Beim Abkühlen kristallisiert diese bei 1430° C. Bei weiterer Temperaturerniedrigung ergeben sich zwei deutliche exotherme Wärmeeffekte bei 1310° C (PE $\rightarrow$ HKE) und bei 1200° C (HKE $\rightarrow$ TKE) unter vollständiger Umwandlung in z. T. polysynthetisch verzwilligten Tief-Klinoenstatit mit einem Gehalt von annähernd 5 Mol% FeSiO₃.

Wird ausgehend vom rhombischen Orthopyroxen die Temperatur nur bis etwa 1300° C erhöht, so erfolgt bei Abkühlung in exothermer Reaktion bei 1220° C wieder Übergang in die rhombische Struktur (vgl. K. NIESEL u. K. J. LEERS 1969). Wird die homogen eingeschmolzene monokline Substanz erneut aufgeheizt, so tritt keine spontane Oxidation mehr ein. Bei Temperaturerhöhung ergeben sich scharfe endotherme Übergänge bei 1170° C und bei 1290° C. Bei 1550° C schmilzt die Probe. Beim Abkühlen aus der Schmelze erfolgen wieder die schon beim Pulverpräparat beschriebenen Transformationen, Erstarrung bei 1430° C, exotherme Effekte bei 1310° C und 1200° C. Dieser experimentelle Befund läßt sich in folgender Weise deuten: Beim Erhitzen des Orthopyroxenpräparates erfolgt ab 850° C fortschreitende Oxidation von den Korngrenzen her. Da nun Bereiche variabler Zusammensetzung nebeneinander vorliegen, die entsprechend ihrem Eisengehalt auch variable Umwandlungspunkte zeigen, werden keine weiteren endothermen Phasenübergänge registriert. Beim Schmelzen tritt Homogenisierung ein. Entsprechend der Temperatur und dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck von $P_{O_2} = 10^{-0,7} \text{ atm}$ erstarrt bei 1430° C ein Protoenstatit mit einem Gehalt von vermutlich etwas mehr als 5 Mol% FeSiO₃, der bei 1310° C in Hoch-Klinoenstatit und bei 1200° C in Tief-Klinoenstatit übergeht. Daß es sich bei der zwischen 1200° C und 1310° C auftretenden Phase um Hoch-Klinoenstatit handelt, konnte durch Hochtemperatur-Filmaufnahmen bei 1240° C

belegt werden. Die bei dieser Temperatur erhaltenen Röntgendiagramme erwiesen sich als identisch mit dem des reinen MgSiO_3 -Hoch-Klinoenstatits.

Beim weiteren Abkühlen überlagern sich zweientgegengerichtete Effekte: Einmal wird zwar die der Temperatur und dem Sauerstoffdruck entsprechende Gleichgewichtskonzentration an Ferrosilit immer kleiner (z. B. bei $1050^\circ \text{C} \approx 1 \text{ Mol}\% \text{ FeSiO}_3$), zum anderen fällt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der zur Gleichgewichtseinstellung führenden Oxidation — die zudem durch das homogene Einschmelzen stark behindert ist — mit sinkender Temperatur rasch ab, so daß letztlich bei Raumtemperatur (im Ungleichgewicht) ein Tief-Klinoenstatit mit etwa $5 \text{ Mol}\% \text{ FeSiO}_3$ resultiert.

Bei erneuter Temperatursteigerung erfolgt ab $\sim 850^\circ \text{C}$ erneute Oxidation unter Verminderung der Eisenkonzentration, so daß jetzt die polymorphen Umwandlungen früher und das Schmelzen später einsetzen. Die durch die variierenden Eisengehalte hervorgerufenen Verschiebungen der Transformationstemperaturen kompensieren, ja überkompensieren sogar die zu erwartenden Hystereseeffekte. Nur im Falle des Schmelzens wirken sie im Einklang mit der Theorie (sinkender Schmelzpunkt mit steigendem Eisengehalt) gleichsinnig mit der Schmelzpunkthysteresse. In Abb. 19 ist eine derartige DDK-Kurve wiedergegeben.

Analog den Versuchen am reinen MgSiO_3 wurden auch die Übergangsenthalpien quantitativ vermessen. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Transformation:	$\Delta H^\circ_{\text{T}_u} \text{ [cal/Mol]}$	$\Delta S^\circ_{\text{T}_u} \text{ [Cl/Mol]}$	$\text{T}_u \text{ [}^\circ\text{C]}^*$
$\text{TKE} \rightleftharpoons \text{HKE}$	68 ± 10	$46 \cdot 10^{-3}$	1200
$\text{E} \rightleftharpoons \text{HKE}$	66 ± 10	$44 \cdot 10^{-3}$	1220
$\text{HKE} \rightleftharpoons \text{PE}$	79 ± 10	$50 \cdot 10^{-3}$	1310

* Gemessen bei $\Delta T < 0$; alle Werte bezogen auf MgSiO_3 .

Reproduzierbarkeit der Umwandlungstemperatur: $\pm 10^\circ \text{C}$.

Hieraus ergibt sich, daß im Gegensatz zum MgSiO_3 (mit LiF), wo noch deutliche Unterschiede zwischen den Übergangsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{E} \rightarrow \text{HKE}}$ und $\Delta H^\circ_{\text{TKE} \rightarrow \text{HKE}}$ auftreten, die mit Sicherheit außerhalb der zu erwartenden Fehler liegen, an dem Bronzit nicht mehr diese eindeutigen Unterschiede festgestellt werden können. Dennoch lag bei allen durchgeführten Messungen bei jeweils einer Probe der Wert für $\Delta H^\circ_{\text{E} \rightarrow \text{HKE}}$ immer etwas

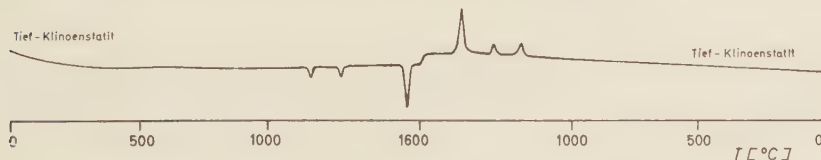


Abb. 19. DDK-Kurve eines Bronzites nach vorheriger homogener Einschmelzung in den Platintiegel der Apparatur. Es sind deutlich die reversiblen polymorphen Übergänge, sowie die beschriebenen Hystereseeffekte zu erkennen. ($1T = 20^\circ/\text{min}$; max. Empfindlichkeit.)

unter dem von $\Delta H^{\circ}_{TKE \rightarrow HKE}$. Der rhombische Pyroxen liegt also mit Tief-Klinoenstatit annähernd energiegleich oder auf etwas höherem Niveau. Dies würde aber bedeuten, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit das Stabilitätsfeld des Orthopyroxens nicht nur gegenüber Hoch-Klinoenstatit ausgeweitet ist, sondern auch gegenüber Tief-Klinoenstatit, ja daß er u. U. sogar die allein stabile Phase gegenüber letzterem darstellt. Dieser Fall muß ebenfalls impliziert werden, da der höhere Meßwert für $\Delta H^{\circ}_{TKE \rightarrow HKE}$ auch auf einen veränderten Eisengehalt gegenüber der Messung von $\Delta H^{\circ}_{E \rightarrow HKE}$ zurückzuführen sein könnte. Im ersteren Falle bildet den Ausgangspunkt ja eine Temperatur von unterhalb 1300°C , im letzteren von oberhalb 1300°C . Abb. 20 zeigt die dargelegten Überlegungen schematisch.

Wie erwähnt gelingt die direkte Synthese von Orthopyroxenen oberhalb 35 Mol% FeSiO_3 nicht mehr. In diesem Bereich des Systems werden bei den entsprechenden Synthesen nach dem Abschrecken — meist nach (100) verzwillingte — Tief-Klinoenstatite erhalten, während bei langsamer Abkühlung Orthopyroxene resultieren, die teilweise noch deutliche Übergangserscheinungen aufweisen (z. B. variierende Auslöschungsschiefe $c \wedge \gamma$ von 0° – 30° ; variable optische Achsenwinkel von $2V\gamma \approx 40^{\circ}$ bis $2Va \approx 70^{\circ}$).

Da aus dem gleichen Hochtemperaturbereich durch Variation der Abkühlbedingungen rhombische Pyroxene oder monokline Tief-Klinoenstatite erhalten werden, kann vermutet werden, daß hier das Existenzgebiet eines weiteren Hochtemperaturpolymorphen liegt. Die optisch erkennbaren Übergangstypen zwischen monokliner und rhombischer Symmetrie bei teilweise unverzwillingten oder einfach nach (100) verzwillingten Kristallen, lassen eine monokline Symmetrie dieser Phase nicht ausgeschlossen erscheinen. Das träge Umwandlungsverhalten deutet darauf hin, daß sie mit dem

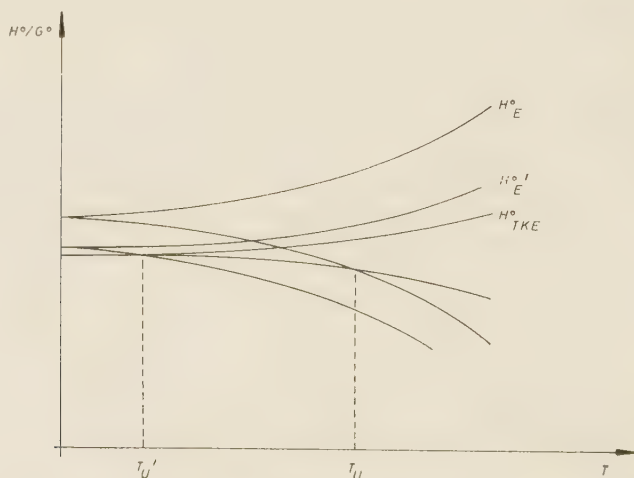


Abb. 20. Schematisches Diagramm zur Erläuterung der Erniedrigung der Umwandlungstemperatur T_U auf T'_U bei Annäherung von H°_E an H°_{TKE} ; die Differenz der Molwärmern soll dabei gleich bleiben.

im eisenärmeren Bereich beschriebenen Hoch-Klinoenstatit nicht identisch sein dürfte.

Auf das Vorliegen eines Hochtemperaturpolymorphen im eisenreicheren Teil des Systems weisen auch die Höchstdruckversuche von G. M. BROWN hin, der an (allerdings Ca-haltigen) Orthopyroxenen dieses Eisengehaltes mit steigendem Druck eine Ausweitung ihres Stabilitätsfeldes in den Bereich höherer Temperaturen feststellte, ein Verhalten, wie es für das Vorliegen einer Tief-Hoch-Umwandlung charakteristisch ist (s. Abb. 21).

Die exakte Festlegung der Umwandlungstemperaturen gelang nicht, da nur das Abschreckverfahren zu ihrer Bestimmung herangezogen werden konnte. Es ergab sich bei einem Gehalt von 40 Mol% FeSiO_3 ein wahrscheinlichster Transformationspunkt von 1240°C und bei 50 Mol% FeSiO_3 von etwa 1160°C .

Bezüglich der Symmetrie (bzw. Raumgruppe) der neuen möglichen Hochphase sind wir völlig auf Hypothesen angewiesen. Für exakte Untersuchungen wären hier Hochtemperatur-Röntgenverfahren⁸ und DTA-Methoden erforderlich, die Untersuchungen bei definierten Sauerstoffpartialdrücken erlauben. Wenn die im Hypersthen-Ferrohypersthen-Bereich wahrscheinlich gemachte Hochtemperaturphase tatsächlich die vermutete monokline Symmetrie aufweist, so wäre das Auftreten der höhersymmetrischen diopsidischen Struktur ($C2/c$) oder von Pyroxenoiden (G. M. BROWN)

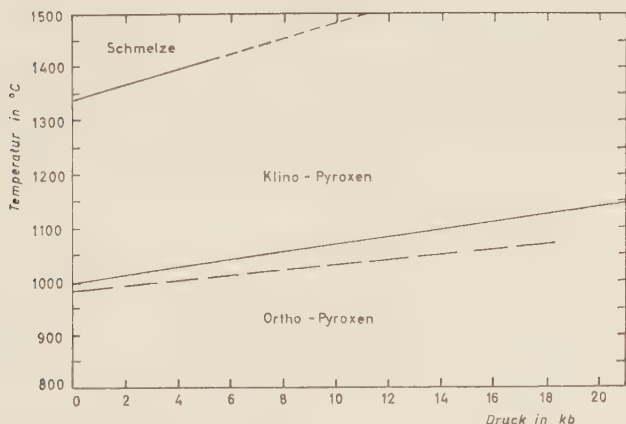


Abb. 21. Polymorphie eines eisenreichen natürlichen Orthopyroxens (Augit) der Zusammensetzung $\text{Wo}_{8,9}\text{En}_{48,2}\text{Fs}_{42,9}$ bei hohen Drücken nach G. M. BROWN (Fig. 10 der Originalarbeit). Der Bereich zwischen ausgezogener und gestrichelter Phasengrenze deutet den Fehler der Bestimmung an. Es wird aus der Abbildung deutlich, daß oberhalb der rhombischen Pyroxenphase das Feld eines höhervolumigen Metasilikates liegen muß.

⁸) Ein Puffer-Hochtemperatur-Goniometer zur eindeutigen Klärung der polymorphen Beziehungen im eisenreicheren Gebiet des Systems ist zur Zeit am hiesigen Mineralogischen Institut im Stadium der Entwicklung.

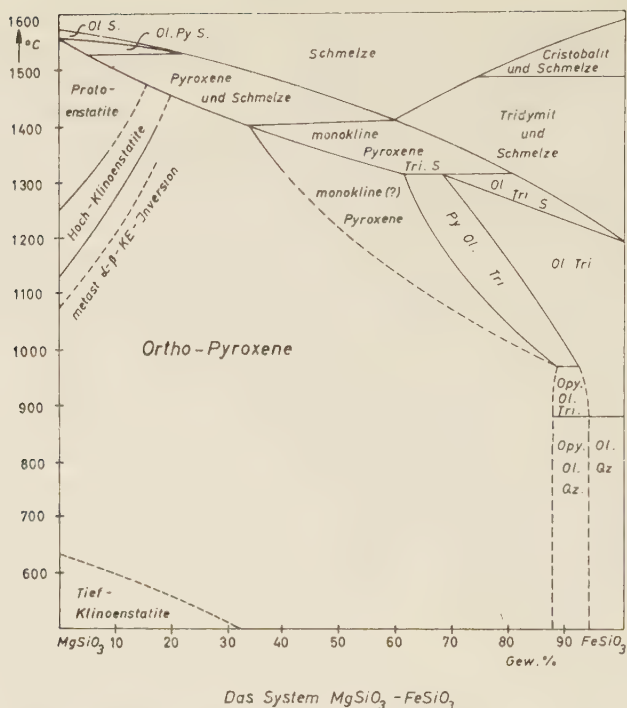


Abb. 22. Das System MgSiO_3 - FeSiO_3 . Liquidus-Solidus-Bereich nach N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER. Der Verlauf der Phasengrenzen $\text{HKE} \rightarrow \text{PE}$, $\text{E} \rightarrow \text{HKE}$ u. $\text{TKE} \rightarrow \text{HKE}$ (hier angegeben als α - β -KE-Inversion) konnte in vorliegender Arbeit experimentell gesichert werden. Die Phasengrenze Orthopyroxene/monokline (?) Pyroxene ist im gestrichelten Teil extrapoliert. Die Phasengrenze Tief-Klinkenstatit/Enstatit trägt hypothetischen Charakter.

gegenüber den Tiefphasen der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Pigeonit, Tief-Klinkenstatit) zu erwägen.

Unter Verwendung der Ergebnisse der Röntgen- und DDK-Untersuchungen auf der Mg-Seite des Systems und der beschriebenen Synthese- und Abschreckergebnisse im eisenreicheren Gebiet kann nun das von N. L. BOWEN u. J. F. SCHAIRER aufgestellte Phasendiagramm im Subsolidus-Bereich modifiziert werden. Abb. 22 zeigt das dahingehend veränderte System MgSiO_3 - FeSiO_3 .

Daraus ergibt sich ausgehend von MgSiO_3 mit steigendem Eisengehalt eine starke Zunahme der Stabilität der rhombischen Orthopyroxene unter Verschwinden der Hochphasen Protoenstatit und Hoch-Klinkenstatit, während im Tieftemperaturbereich das Feld des Tief-Klinkenstatits ebenfalls an Ausdehnung verliert. Der im Diagramm angegebene Verlauf der Phasengrenze Enstatit/Tief-Klinkenstatit orientiert sich an den Hochdruckversuchen von F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND für MgSiO_3 ($T_L \approx 630^\circ \text{C}$) sowie von S. AKIMOTO, T. KATURA, Y. SYONE, H. FUJISAWA u. E. KOMADA für FeSiO_3

($T_U \approx 140^\circ \text{C}$). Nach den hier erzielten Ergebnissen dürfte die Phasengrenze jedoch noch tiefer anzusetzen sein und noch steiler zur Eisenseite hin einfallen, als nach den Ergebnissen der zitierten Arbeiten zu erwarten ist.

Vergleichen wir die Stabilität der Enstatitphase am reinen MgSiO_3 mit der im System $\text{MgSiO}_3\text{---FeSiO}_3$, so stellen wir fest, daß zunehmender Druck annähernd gleiche Verhältnisse schafft wie steigender Eisengehalt. Eine Ausnahme hiervon bildet allein die oben zitierte Phasengrenze Enstatit/Tief-Klinoenstatit, die mit steigendem Druck nach höheren, mit zunehmendem Eisengehalt jedoch nach tieferen Temperaturen verschoben wird. Diese Verhältnisse demonstriert nochmals ein schematisches p,T -Diagramm (Abb. 23). Die maximale Stabilität der rhombischen Phase gegenüber den anderen Polymorphen ist also nicht — wie bis heute angenommen — bei hohen Drucken am reinen MgSiO_3 zu erwarten (E. J. OLSEN u. R. F. MUELLER 1966), sondern bei 1 atm Gesamtdruck im System $\text{MgSiO}_3\text{---FeSiO}_3$. Damit die erforderlichen Fe^{2+} -Konzentrationen gewährleistet sind, ist gemäß der jeweiligen Temperatur ein definierter Sauerstoffpartialdruck erforderlich. Chemismus und Sauerstoffpartialdruck sind also die wesentlichen Faktoren, die das Auftreten von Orthopyroxenen in natürlichen Systemen steuern.

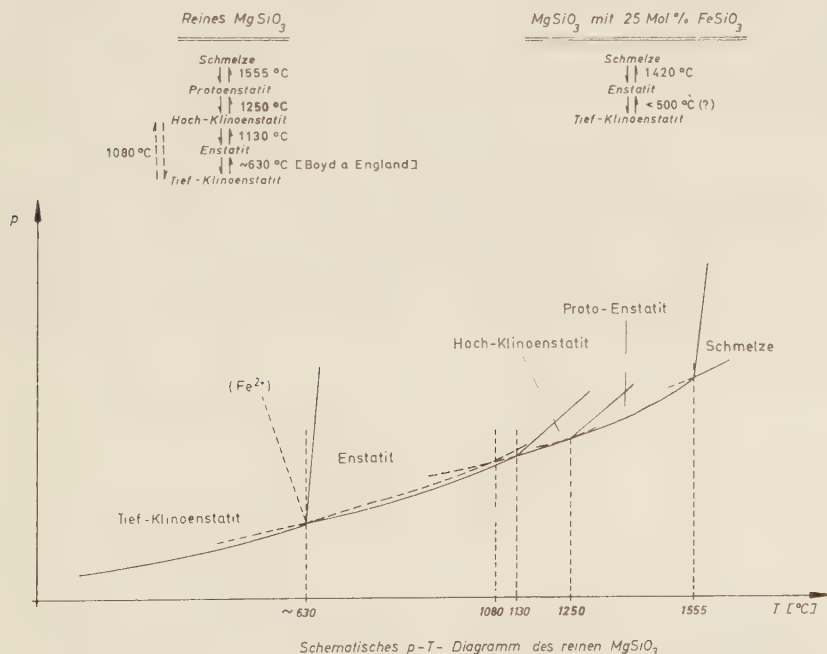


Abb. 23. Schematisches p - T -Diagramm des reinen MgSiO_3 . Die polymorphen Beziehungen der reinen Phase sind schematisch denen eines Bronzits mit 25 Mol% FeSiO_3 gegenübergestellt. Die Tief-Klinoenstatit/Enstatit-Inversion ist mit der von F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND aus Hochdruckdaten extrapolierten Umwandlungstemperatur angegeben. Sie dürfte jedoch nach den hier dargelegten Ergebnissen tiefer anzusetzen sein. Das inkongruente Schmelzen des reinen MgSiO_3 ist im Diagramm nicht berücksichtigt.

Als weiteres wichtiges Ion in natürlichen Pyroxensystemen wurde Ca^{2+} genannt, da es die Bildung von Metasilikaten begünstigt und aufgrund seines Ionenradius zum Entstehen veränderter Strukturen Anlaß gibt ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$). Die experimentellen Untersuchungen, die den Einfluß des Ca^{2+} auf den Polymorphismus der Mg, Fe-Metasilikate zu klären suchen, sind im folgenden Kapitel III beschrieben.

Es soll hier vor allem auf die Phasenbeziehungen der rhombischen Orthopyroxene eingegangen werden.

III. Phasenbeziehungen der Ca, Mg, Fe-Pyroxene

1. Bisherige Ergebnisse

In den besprochenen Mg, Fe-Metasilikaten können unter Erhalt der Pyroxenstruktur 50 At% der Kationen durch Ca^{2+} ersetzt werden. In Abhängigkeit vom Ca^{2+} -Gehalt kommt es dann bei Raumtemperatur zu verschiedenen strukturellen Zuständen, die in Abb. 1 bereits wiedergegeben sind. Ausgehend von den Orthopyroxenen resultieren zunächst die monoklinen Pigeonite ($\text{P2}_1/\text{c}$), die bei zunehmendem Einbau von Ca^{2+} schließlich in die augitischen bzw. diopsidischen Pyroxene der Raumgruppe C2/c übergehen.

Aus petrographischen Untersuchungen weiß man, daß die natürlichen Orthopyroxene nie mehr als max. 5 Mol% CaSiO_3 aufnehmen (H. KUNO), während die begleitenden Pigeonite 5–15 Mol% CaSiO_3 enthalten. Weiterhin war festgestellt worden, daß bei langsamer Erstarrung großer Magmenkomplexe — etwa in Intrusionen — stets zwei monokline Pyroxene nebeneinander zur Ausscheidung kommen, nämlich ein Ca-armer Pigeonit und ein Ca-reicher Augit (vgl. I. D. MUIR (1951), G. M. BROWN (1957)). Bei der

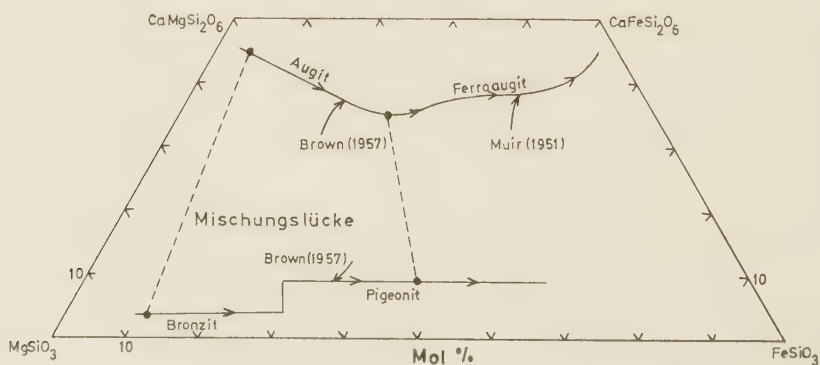


Abb. 24. Die Kristallisationsfolge natürlicher Pyroxene im Pyroxentrapez nach, I. D. MUIR u. G. M. BROWN.

raschen Erstarrung basaltischer Magmen treten jedoch auch in kontinuierlichem Übergang Mischkristalle zwischen diesen beiden Pyroxenen auf (H. KUNO). Dieser Befund deutet darauf hin, daß sich zwischen diopsidischen und pigeonitischen Pyroxenen eine Mischungslücke bei tiefen Temperaturen öffnet, die bei Temperaturen in der Nähe der Soliduskurve geschlossen ist. Abb. 24 zeigt diese petrographischen Ergebnisse im Pyroxen-trapez.

In jüngster Zeit haben TH. ERNST u. G. SCHORER (1969) die Pyroxen-verwachsungen in tholeiitischen Basalten untersucht und dabei erneut die Frage der Beziehungen zwischen Orthopyroxenen und Pigeoniten, sowie zwischen Pigeonit und Augit aufgeworfen. Diese Autoren stellen fest, daß eine Klärung dieser beiden Teilprobleme nur aus experimentellen Untersuchungen zu erwarten ist.

2. Die Orthopyroxen/Pigeonit-Beziehungen

Die Frage der Orthopyroxen/Pigeonit-Beziehungen ist eng verbunden mit dem Problem der Orthopyroxen/Tief-Klinoenstatit-Relationen, da die Pigeonite durch kontinuierlichen Ersatz von Mg^{2+} durch Ca^{2+} aus den Tief-Klinoenstatiten hervorgehen, zu denen sie weder in der Optik noch in den

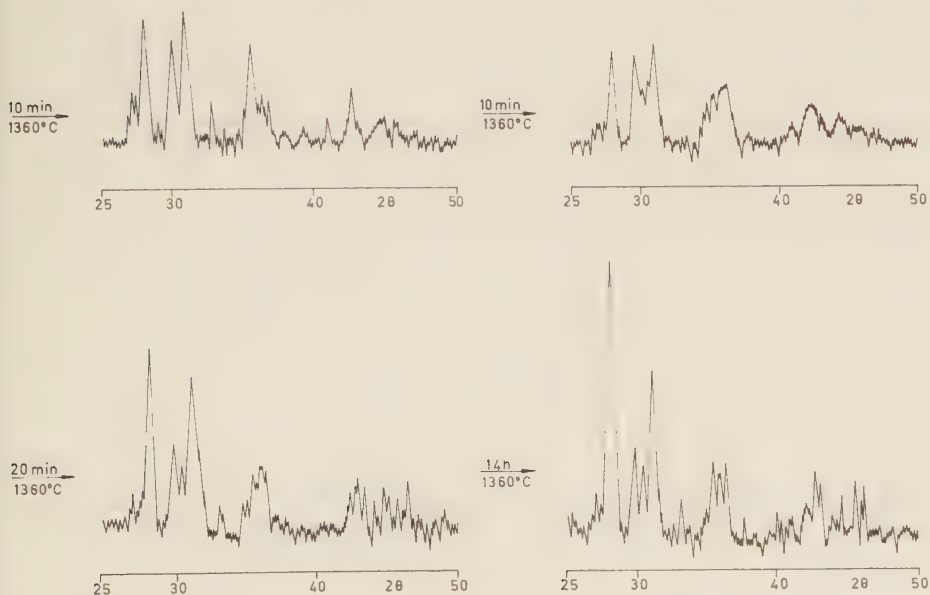


Abb. 25. Synthese eines Pyroxens der Zusammensetzung $Mg_{1,35}Ca_{0,15}Fe_{0,5}Si_2O_6$ bei $1360^\circ C$ aus den Oxiden. Bereits nach 40 min ist deutlich Orthopyroxen (neben etwas Klinopyroxen) vorhanden. Bei längeren Reaktionszeiten nimmt der Orthopyroxen-anteil zu, bis nach mehreren Tagen reine Präparate erhalten werden (Goniometeraufnahme, $CuK\alpha$ -Strahlung, $1^\circ/\text{min}$).

Röntgendiagrammen wesentliche Unterschiede aufweisen. Ein geringfügiger struktureller Unterschied besteht nach N. MORIMOTO, D. E. APPLEMAN u. H. T. EVANS JR. darin, daß das Ca^{2+} -Ion in M_1 infolge seines im Vergleich zu Mg^{2+} vergrößerten Ionenradius die Koordinationszahl 7 gegenüber 6 beim Tief-Klinoenstatit aufweist.

Ersetzt man ausgehend von einem Orthopyroxen der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ (maximale Stabilität der rhombischen Phase) in zunehmendem Maße Mg^{2+} durch Ca^{2+} , so stellt man überraschenderweise fest, daß bei Temperaturen knapp unterhalb des Solidus die Synthese der Orthopyroxene bis 10 Mol% CaSiO_3 gelingt. Bei tieferen Temperaturen dagegen, die aber bei den Ca-freien, reaktionsträgeren Pyroxenen noch zu rhombischer Symmetrie führen, werden bei dieser Zusammensetzung monokline Pyroxene (Pigeonite) erhalten. Geht man von Ca-reicheren Ausgangsmischungen aus, so erhält man bis zu einer Konzentration von 15 Mol% CaSiO_3 rhombische Pyroxene nur im Gleichgewicht mit Schmelze, die beim Abkühlen zu Pigeonit erstarrt, der den primär kristallisierten Orthopyroxen in mehr oder weniger breiten Leisten umsäumt. Der Orthopyroxen enthält hierbei stets max. 10 Mol% CaSiO_3 . Erhöht man den Ca^{2+} -Gehalt weiter, so kann das Auftreten rhombischer Pyroxene nicht mehr festgestellt werden.

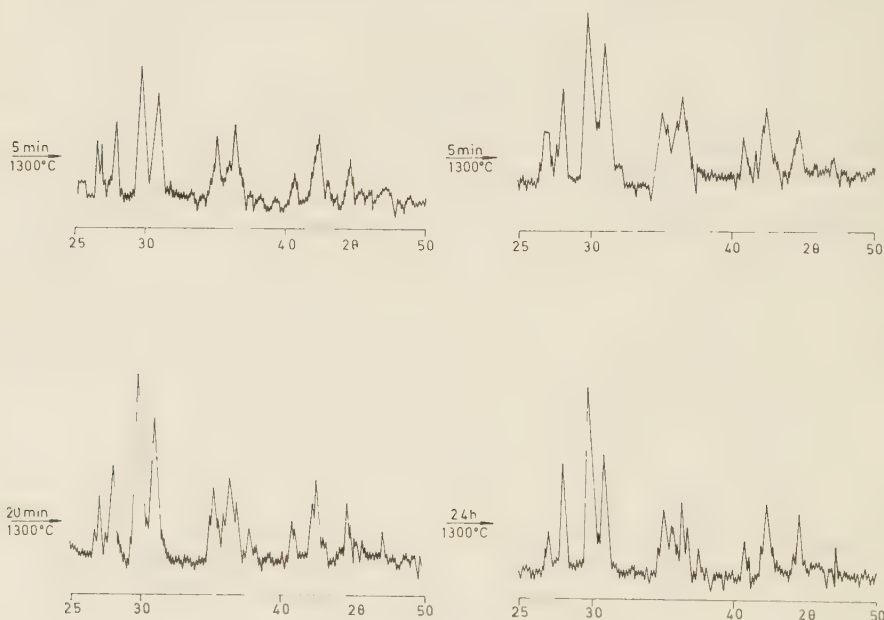


Abb. 26. Gleiche Synthese wie in Abb. 25, nur bei 1300°C durchgeführt. Der sich rasch bildende Pigeonit bleibt unverändert — auch über mehrere Wochen — erhalten. Bei Temperaturerhöhung kann er in Orthopyroxen umgebildet werden, der seinerseits wieder nach längerer Temperung bei tiefen Temperaturen (15 Tage bei 1250°C) in Pigeonit überführt werden kann (Goniometeraufnahme, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $1^\circ/\text{min}$).

Abb. 25 und 26 zeigen die bei der Synthese von Pyroxenen der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,35}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ bei 1360°C und bei 1300°C in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Goniometerdiagramme. Im ersten Fall wandelt sich der primär entstehende Pigeonit innerhalb weniger Stunden praktisch vollständig in den rhombischen Pyroxen um, während bei 1300°C der entstehende Pigeonit unverändert (auch über mehrere Wochen) erhalten bleibt. Es stellt sich nun die Frage, ob der in den Syntheseversuchen bei 1300°C erhaltene Pigeonit tatsächlich den stabilen Endzustand darstellt, oder ob der Übergang in die rhombische Phase nur kinetisch gehemmt ist.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurde ein bei 1360°C synthetisierter Orthopyroxen gleicher Zusammensetzung 15 Tage bei 1250°C getempert. Er zeigte dabei vollständige Umwandlung in Pigeonit, der mit dem bei dieser Temperatur in direkter Reaktion aus den Oxiden gebildeten Klinopyroxen in Optik und Röntgendiagramm vollkommen übereinstimmte. Daraus folgt, daß bei dieser Zusammensetzung der rhombische Pyroxen gegenüber dem pigeonitischen Klinopyroxen eine Hochphase darstellt. Während jedoch bei Ca-freien oder Ca-armen Pyroxenen der reversible Übergang von Klinopyroxen in Orthopyroxen bei so tiefen Umwandlungstemperaturen erfolgt, daß er experimentell bei 1 atm nicht belegt werden kann, wird die Phasengrenze mit zunehmendem Gehalt an CaSiO_3 stark in den Bereich höherer Temperaturen und damit höherer Umwandlungsgeschwindigkeiten verschoben, so daß der Nachweis der Reversibilität bei 1 atm erbracht werden konnte. Damit ist auch erstmalig bei 1 atm die direkte und reversible Transformation eines Pyroxens der Raumgruppe Pbca in einen entsprechenden Pyroxen der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ geglückt.

Der Orthopyroxen stellt also bei dieser chemischen Zusammensetzung eine echte Hochtemperaturphase gegenüber dem Pigeonit dar. Ein Vergleich der optischen Daten des rhombischen Pyroxens mit denen des Pigeonites erhärtet diese Versuchsergebnisse. Während nämlich der Ca-freie Orthopyroxen und Klinopyroxen annähernd gleiche Lichtbrechung zeigen, liegt die der Ca-Orthopyroxene wesentlich unter der der entsprechenden Pigeonite. So ergeben sich z. B. bei 10 Mol% CaSiO_3 folgende Daten:

$\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$
(Orthopyroxen)

$\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$
(Pigeonit)

$$n\alpha = 1.658$$

$$n\alpha = 1.672$$

$$n\beta = 1.665$$

$$n\beta = 1.675$$

$$n\gamma = 1.673$$

$$n\gamma = 1.697$$

Daraus kann geschlossen werden, daß die rhombische Phase gegenüber der monoklinen die deutlich niedrigere Dichte aufweist. Insgesamt läßt sich also feststellen, daß durch fortschreitenden Einbau von Ca^+ in den rhombischen Pyroxen dessen Energieverhältnisse gegenüber der monoklinen Phase drastisch verändert werden. Eine Erklärung ergibt sich daraus, daß der fortschreitende Einbau von Ca^{2+} in die rhombische Struktur mit der Koordinationszahl 6 der Metallatome nur unter starken Gitteraufweitungen (Energiezunahme, Dichteabnahme) möglich ist. Der monokline Tief-Klinoenstatit zeigt mit zunehmendem Einbau von Ca^{2+} zwar zunächst ebenfalls ein —

jedoch wesentlich geringeres — Absinken der Lichtbrechung, also eine Dichteabnahme, erfährt dann jedoch wieder eine Stabilisierung unter Übergang in die pigeonitische Struktur mit der Koordinationszahl 7.

In Abb. 27 sind die Brechungsindizes der Ca-Orthopyroxene mit 25 Mol% FeSiO_3 dargestellt. (Siehe auch Abb. 29.)

Nach dem Verschwinden der rhombischen Phase bei etwa 10 Mol% CaSiO_3 ergibt fortschreitender Ersatz von Mg^{2+} durch Ca^{2+} keine weiteren diskontinuierlichen Phasenänderungen; vielmehr wird ein kontinuierlicher Übergang der Pigeonite in die diopsidischen Pyroxene (bei 25 Mol% FeSiO_3) festgestellt, so daß damit eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen diesen beiden Pyroxenen auftritt. Entmischungerscheinungen konnten bei diesem Eisengehalt innerhalb der experimentell zugänglichen Reaktionszeiten weder optisch noch röntgenographisch nachgewiesen werden.

Abb. 28 gibt den pseudobinären Schnitt $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ durch das Pyroxentrapez wieder.

In den optischen Daten (Abb. 29) zeigen die monoklinen Pyroxene der Reihe $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaFe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ im Ca-armen Bereich zunächst ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Orthopyroxene, nämlich abnehmende Lichtbrechung⁹ mit zunehmendem Gehalt an Ca^{2+} . Die monoklinen Pyroxene entsprechen hier optisch und röntgenographisch vollkommen dem Tief-Klinoenstatit: Die Achsenebene liegt $\perp$ (010), die Achsenwinkel zeigen Werte von $2V\gamma$ um 40° . Bei etwa 7,5 Mol% CaSiO_3 dreht die Achsenebene auf (010). Es resultieren sehr kleine Achsenwinkel $2V\gamma$ um $15-20^\circ$; die Lichtbrechung steigt insgesamt wieder an. Vermutlich liegt hier das eigentliche Gebiet der Pigeonite, obwohl auch der Bereich mit $na//b$ oberhalb 5 Mol% CaSiO_3 definitionsgemäß mit zu den Pigeoniten gerechnet

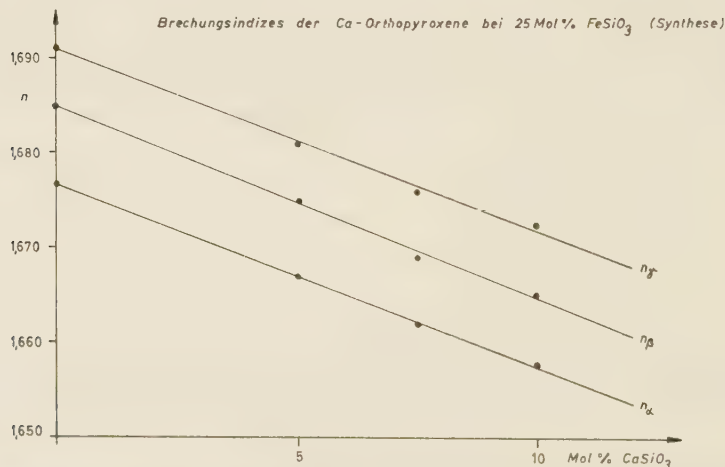


Abb. 27. Die Brechungsindizes n_α , n_β und n_γ für Ca-Orthopyroxene mit 25 Mol% FeSiO_3 .

⁹) n_γ steigt jedoch an!

wird. Es lassen sich jedoch deutlich zwei Gebiete monokliner Pyroxene mit verschiedenartigem Verhalten unterscheiden, deren Grenze bei etwa 7,5 Mol% CaSiO_3 liegt.

Bei etwa 25 Mol% CaSiO_3 nehmen die optischen Achsenwinkel $2V\gamma$ in einem kleinen Konzentrationsbereich des Ca^{2+} wieder höhere Werte an. Röntgenographisch ist dieser Bereich durch das Verschwinden des starken (231)-Reflexes gekennzeichnet, der nach I. KUSHIRO für diese Pyroxene der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ charakteristisch sein soll. Oberhalb 25 Mol% CaSiO_3 treten also eindeutig diopsidische Pyroxene der Raumgruppe $\text{C2}/\text{c}$ auf.

3. Die Mischungslücke der monoklinen Ca-Pyroxene der Raumgruppen $\text{P2}_1/\text{c}$ und $\text{C2}/\text{c}$

Bei einem Gehalt von 25 Mol% FeSiO_3 und höher konnten bei keiner Temperatur optisch oder röntgenographisch Entmischungserscheinungen monokliner Pyroxene festgestellt werden. Bei geringeren Eisengehalten

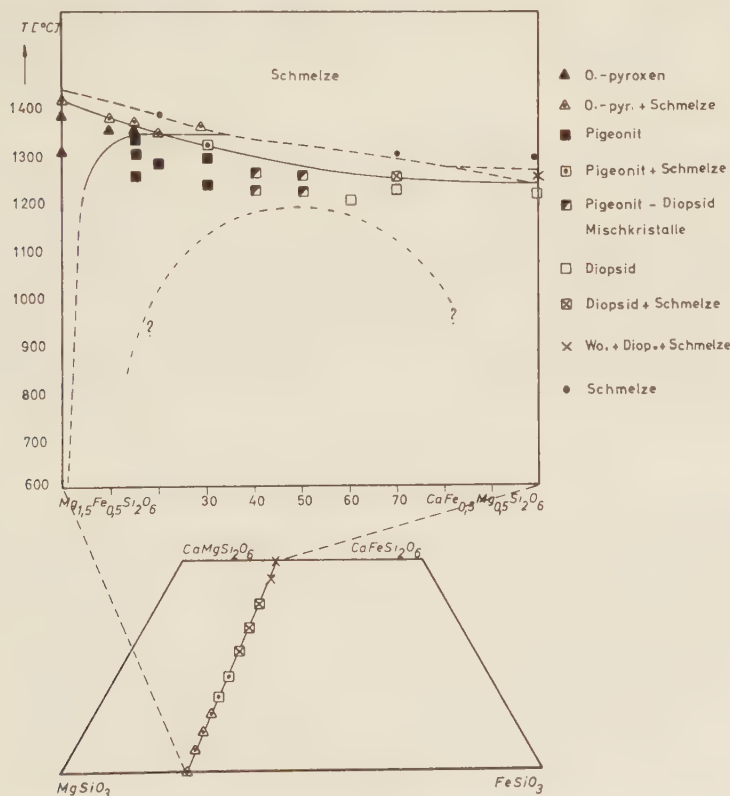


Abb. 28. Der pseudobinäre Schnitt $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ (experimentelle Daten im Anhang). Der untere Teil des Diagramms zeigt im Pyroxentrapez die jeweiligen im Gleichgewicht mit Schmelze befindlichen Phasen.

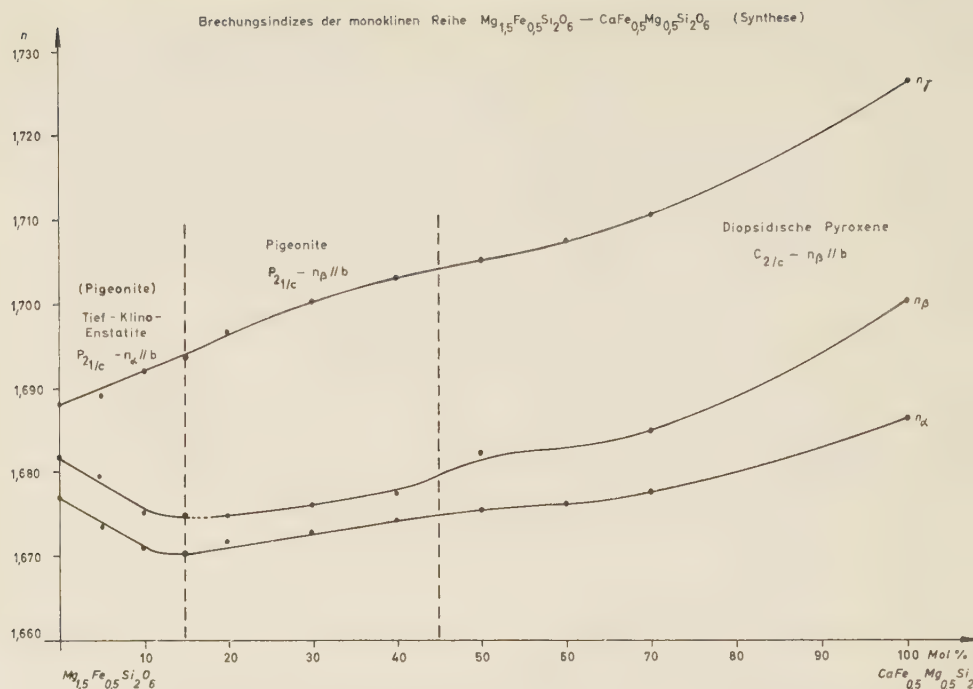


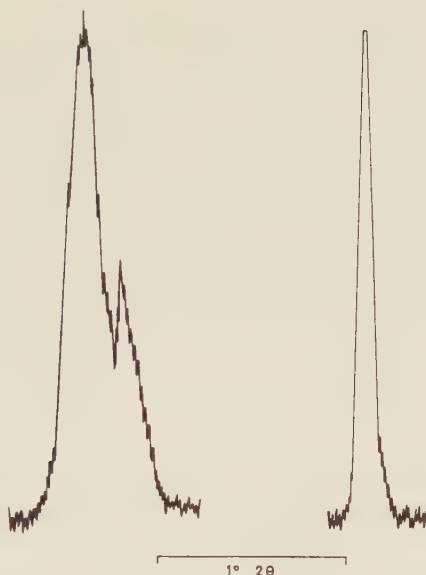
Abb. 29. Optische Daten der synthetischen Klinopyroxene des Schnittes $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$. Ausgehend von dem Ca^{2+} -freien Klinopyroxen erfolgt mit zunehmendem Gehalt an Calcium zunächst ein Absinken der Lichtbrechung von n_α und n_β . Die optische Achsenebene liegt in diesem Bereich $\perp (010)$. Bei etwa 7,5 At% Ca^{2+} dreht letztere auf (010) , entweder in einem sehr kleinen Übergangsbereich mit $n_\alpha = n_\beta$, oder in einem diskontinuierlichen Schritt. Experimentell konnten einachsige Mischglieder jedenfalls nicht dargestellt werden. Der Verlauf von n_β ist in diesem Bereich des Diagramms unterbrochen eingezeichnet. Bei weiterer Zunahme des Calciumgehaltes steigt die Lichtbrechung insgesamt wieder an, wobei ab etwa 25 At% Ca^{2+} in der Optik eindeutig diopsidische Pyroxene auftreten.

traten jedoch im Temperaturbereich um 1250°C deutliche Entmischungserscheinungen auf. Diese Entmischungen dokumentieren sich einmal röntgenographisch in einem deutlichen Aufspalten des (220) -Reflexes (s. Abb. 30!), sowie optisch in stark streifend und undulös auslöschenden Kristallphasen.

Die von F. R. BOYD u. J. F. SCHAIRER im System MgSiO_3 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ nachgewiesene Mischungslücke im Subsolidusbereich setzt sich also deutlich bis zu einem Gehalt von 15 Mol% FeSiO_3 bei einer Temperatur von 1250°C fort und ist bei gleicher Temperatur bei 25 Mol% FeSiO_3 nicht mehr faßbar. Es muß jedoch angenommen werden, daß auch bei diesem Eisengehalt mit fallender Temperatur Gebiete begrenzter Mischbarkeit u.U. unter neuerlichem Erscheinen von Orthopyroxen erreicht werden.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß bei dem vorstehend beschriebenen Schnitt durch das Pyroxentrapez im Solidus-Liquidus-Bereich in keinem

Abb. 30. Aufspaltung der (220)-Interferenz im Bereich der Mischungslücke: links ein Pyroxen der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,2}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ (1250°C), rechts der Zusammensetzung $\text{MgCa}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ (1250°C) ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $1/4^\circ/\text{min}$).



Fälle das Auftreten von Olivin festgestellt werden konnte. Bis auf Zusammensetzungen nahe der Reihe MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ war dies auch im gesamten übrigen Bereich nicht möglich.

Die von H. GÜSSREGEN angenommene Ausdehnung des Olivinfeldes über den gesamten mittleren Bereich des Pyroxentrapezes kann also nicht bestätigt werden.

Vermutlich ist das von diesem Autor festgestellte Auftreten von Olivin auf Reaktion der Metasilikate mit der Wandung der verwendeten Eisentiegel zurückzuführen.

4. Phasenbeziehungen der Ca-Pyroxene außerhalb des „Orthopyroxen-Maximums“

Während die Ca-Pyroxene mit einem dem „Orthopyroxenmaximum“ des Systems MgSiO_3 - FeSiO_3 entsprechenden Eisengehalt zunächst durch das Auftreten von Orthopyroxen als Hochphase mit der Tiefphase Pigeonit, dann durch das Erscheinen von Pigeonit und schließlich Diopsid im gesamten Temperaturbereich gekennzeichnet sind, erhebt sich die Frage nach dem Verhalten der entsprechenden Ca-Pyroxene „links“ und „rechts“ des Maximums, wo außer Tief-Klinoenstatit im Ca-freien System eine oder mehrere Hochtemperaturmodifikationen auftreten. Naturgemäß ist es hier schwierig und gewagt — insbesondere im eisenreicheren Gebiet — aus den Abschreckversuchen zwingende Schlüsse zu ziehen. In jedem Falle werden bei Synthesen oberhalb 35 Mol% FeSiO_3 und bis etwa 20 Mol% CaSiO_3 bei Raumtemperatur pigeonitische Pyroxene erhalten. Auch hier stellt man ausgehend von

den Ca-freien Klinopyroxenen zunächst ein Absinken der Lichtbrechung fest. Nach Drehung der Achsenebene von $\perp$ (010) auf (010) steigt völlig analog die Lichtbrechung wieder an: oberhalb 20 Mol% CaSiO_3 erfolgt kontinuierlicher Übergang zu den diopsiodischen Pyroxenen. Orthopyroxene konnten experimentell in keinem Falle festgestellt werden. Es muß daher angenommen werden, daß auch hier mit zunehmendem Ca-Gehalt das Orthopyroxenfeld zugunsten des Pigeonitfeldes verschwindet. Nur erscheint jetzt offenbar im Ca-armen Bereich noch oberhalb der Existenzfelder dieser Polymorphen das Feld einer weiteren Modifikation, die beim Abkühlen in Pigeonit bzw. unter Entmischung in Orthopyroxen übergeht. Ob auch bei höheren Ca-Gehalten eine Hochtemperaturphase eisenreicher Pigeonite auftritt, kann mit Hilfe der Abschreckmethode nicht entschieden werden. Hierzu wären Hochtemperatur-Röntgenverfahren unter definierten Sauerstoffpartialdrücken erforderlich. In Analogie zu den eisenärmeren Mischkristallen kann vermutet werden, daß ab etwa 15 Mol% CaSiO_3 Pigeonit die im gesamten Temperaturbereich allein stabile Phase darstellt.

„Links“ des Maximums sind die Verhältnisse verwickelter, weil hier schon im System $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$ zwei Hochtemperaturpolymorphe auftreten (Hoch-Klinoenstatit und Protoenstatit). Hinzu kommt noch das von A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON beschriebene Polymorphe auf der Mg-Seite des Systems $\text{MgSiO}_3\text{—CaMgSi}_2\text{O}_6$, dem diese Autoren triklone Symmetrie zuordnen.

Durch DDK-Aufnahmen konnte sichergestellt werden, daß in diesem Bereich oberhalb 15 Mol% CaSiO_3 ein pigeonitischer bzw. pigeonit-ähnlicher Pyroxen (~ 5 Mol% FeSiO_3) im gesamten Temperaturbereich die allein stabile Phase darstellt. Es ergaben sich bei dieser Zusammensetzung des Metasilikates weder beim Aufheizen bis zur Schmelze noch bei Abkühlung aus dieser Wärmeeffekte, die auf polymorphe Übergänge hinweisen könnten.

Bei Ca-Gehalten unter 15 Mol% CaSiO_3 zeigen die analogen Aufnahmen jedoch jeweils diskrete Phasenübergänge bei etwa 1100° C, 1260° C und 1320° C, die durch starke Hysterese der bei 1100° C liegenden Transformation gekennzeichnet sind (s. Abb. 31!). Es wäre denkbar, daß sich in diesem Teil des Pyroxentrapezes die Modifikationen der Mg,Fe-Reihe (Hoch-Klinoenstatit und Protoenstatit) und der $\text{MgSiO}_3\text{—CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Reihe (trikline

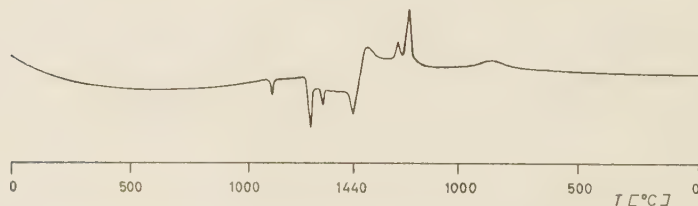


Abb. 31. DDK-Aufnahme eines monoklinen Pyroxens (P_{21}/c) der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($\Delta T = 20^\circ/\text{min}$, max. Empfindlichkeit). Die Substanz war bei beginnender Schmelze. Besonders beim Aufheizen sind deutlich die drei endothermen Wärmeeffekte zu erkennen. (Aufheizen: 1100° C, 1260° C, 1320° C; Abkühlung: 1250° C, 1210° C, $\sim 900^\circ$ C).

Phase¹⁰⁾ überlagern. Bei Raumtemperatur resultiert jedenfalls immer polysynthetisch nach (100) verzwillingter Tief-Klinoenstatit bzw. Pigeonit. Eine eindeutige Klärung der Verhältnisse in diesem Teil des Pyroxentrapezes muß weiteren Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen vorbehalten bleiben.

Interessanterweise liegt auch der von W. B. DALLWITZ, P. H. GREEN u. J. E. THOMPSON beschriebene natürliche „Clinoenstatite“ gemäß seiner chemischen Zusammensetzung ($\sim 8 \text{ Mol\% FeSiO}_3$, $\sim 0,5 \text{ Mol\% CaSiO}_3$) in diesem Bereich, nahe der $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ -Kante des Trapezes. Ein von Prof. DALLWITZ freundlicherweise zur Verfügung gestellter monokliner Pyroxen von „Cape Papua“ zeigte auch vollkommene Übereinstimmung in Optik und Röntgendiagramm mit den synthetischen Pyroxenen analoger Zusammensetzung. Eine direkte Bildung dieses natürlichen Klinoenstatits aus Protoenstatit dürfte daher auch nicht anzunehmen sein, vielmehr sollten bei seiner Bildung ebenfalls mehrere (mindestens aber zwei) Umwandlungspunkte durchlaufen worden sein.

5. Folgerungen für die Pyroxenkristallisation in natürlichen Magmen

Die dargelegten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß wir grob mindestens 5 Pyroxengruppen im besprochenen Teil des Pyroxentrapezes zu unterscheiden haben, nämlich

1. Pyroxene mit wenig Ca^{2+} und Fe^{2+} (bis $15 \text{ Mol\% FeSiO}_3$ und bis $15 \text{ Mol\% CaSiO}_3$), die ihre Eigenschaften von denen des reinen MgSiO_3 ableiten und durch das Auftreten einer oder mehrerer Hochtemperaturmodifikationen gekennzeichnet sind.

2. Pyroxene mit Eisengehalten im Bereiche des „Orthopyroxenmaximums“ ($15 \text{ bis } 35 \text{ Mol\% FeSiO}_3$) und bis zu max. $10 \text{ Mol\% CaSiO}_3$. Hier tritt der rhombische Orthopyroxen als die primäre Phase auf. Bei Ca-Gehalten von $> 5 \text{ Mol\% CaSiO}_3$ wandelt er sich beim langsamen Abkühlen stets in die Tiefphase Pigeonit um.

3. Pyroxene mit Eisengehalten über $35 \text{ Mol\% FeSiO}_3$ und Ca-Gehalten von max. $10 \text{ At\%}$. In diesem Bereich konnte eine weitere Hochtemperaturmodifikation wahrscheinlich gemacht werden, die sich bei niedrigen Ca-Gehalten in Orthopyroxen, bei höheren Konzentrationen an diesem Ion in Pigeonit umwandelt.

4. Pyroxene der Raumgruppe $P2_1/c$ und mit $10 \text{ bis } 20 \text{ Mol\% CaSiO}_3$, die im gesamten Variationsbereich ihres Eisengehaltes ($\sim 5 \text{ Mol\% bis } \sim 70 \text{ Mol\% FeSiO}_3$) die allein stabile Phase darstellen dürften. Sie zeigen in Abhängigkeit von ihrem Eisengehalt und von der Temperatur mehr oder weniger ausgeprägte Entmischungserscheinungen.

5. Pyroxene der Raumgruppe $C2/c$, die im gesamten Temperaturbereich die stabile Pyroxenphase bilden.

Selbstverständlich sind in diesem Schema Änderungen durch den Einfluß von anderen in natürlichen Systemen auftretenden Ionen, vor allem durch Aluminium und durch Alkalien zu erwarten. Als grundlegendes

¹⁰⁾ Von A. J. PERROTTA u. D. A. STEPHENSON als „high-clinoenstatite“ bezeichnet.

Modell dürfte es jedoch bei der Erläuterung natürlicher Kristallisationsfolgen der Pyroxene mit Erfolg Anwendung finden. So berichten z. B. TH. ERNST u. G. SCHORER, daß bei dem von ihnen studierten Maintrapp immer primär Orthopyroxen mit einem Gehalt von 20 bis max. 35 Mol% FeSiO_3 ausgeschieden wurde. Darüber hinaus erfolgte die Kristallisation Ca^{2+} und Fe^{2+} -reicherer pigeonitischer Pyroxene.

Dieser Befund läßt sich anhand der hier dargelegten experimentellen Ergebnisse als thermische Differentiation im Stabilitätsbereich der jeweiligen Pyroxene deuten:

Primär scheiden sich die höher schmelzenden Ca-ärmeren Orthopyroxene im „Orthopyroxenmaximum“ aus; die Schmelze reichert sich demzufolge an Ca^{2+} und Fe^{2+} an. Mit sinkender Kristallisationstemperatur wird die Phasengrenze Orthopyroxen/Pigeonit bei etwa 35 Mol% FeSiO_3 überschritten und es kristallisieren je nach dem Ca-Gehalt Hochphasen, die beim Abkühlen in Pigeonit übergehen, oder gleich Pigeonite.

Bei steigendem Gesamtdruck ist eine Stabilitätsabnahme der Ca-Orthopyroxene gegenüber den entsprechenden Pigeoniten infolge deren höherer Dichte zu erwarten. Andererseits wird jedoch auch der gesamte Liquidus-Solidus-Bereich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen hin verschoben, so daß es trotzdem noch zur Primärausscheidung von Orthopyroxen kommen kann. Infolge des Einbaus von Al^{3+} anstelle von Si^{4+} treten zudem noch Metasilikate als Primärprodukte in Magmen auf, die bei 1 atm primär nur Olivin zur Ausscheidung bringen.

Der Einfluß hoher Gesamtdrucke bewirkt dagegen stets eine Erhöhung der Stabilität der Orthopyroxene in den Gebieten des „Pyroxentrapezes“, wo das Feld der rhombischen Phase von Hochtemperaturmodifikationen überlagert ist (Pyroxene der Gruppen 1 und 3). Von erheblicher Bedeutung ist darüber hinaus der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes, der bei der Erstarrung der Magmen die Eisenkonzentration der kristallisierenden Pyroxene und damit ihren Ort im Pyroxentrapez fixiert.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Phasenbeziehungen der Mg-reichen Mischkristalle im Vierkomponentensystem $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ wurde unter Verwendung von Hochtemperatur-Röntgenmethoden und von thermoanalytischen Verfahren durchgeführt. Beim reinen MgSiO_3 stellt Protoenstatit oberhalb 1250°C mit Sicherheit die stabile Hochtemperaturphase dar. Darüber hinaus konnte jedoch die Existenz eines weiteren Hochtemperaturpolymorphen (Hoch-Klinoenstatit) wahrscheinlich gemacht werden. Letzteres wird reversibel aus Tief-Klinoenstatit in metastabiler Umwandlung bei 1080°C und stabil aus Enstatit bei 1130°C gebildet. Die beschriebenen Phasentransformationen sind auch mit DTA- (bzw. DDK)-Methoden erfaßbar. Voraussetzung dafür ist, daß von gut kristallisierten Proben am reinen Mg-Metasilikat oder von synthetischen LiF-Enstatiten ausgegangen wird. Insgesamt ist das Transformationsverhalten der Mg-Metasilikate stark von der thermischen Vorgeschichte der jeweils unter-

suchten Substanz abhängig. Darüber hinaus zeigen die Umwandlungstemperaturen erhebliche Hysterese.

Die quantitative Vermessung der Phasenübergangsenthalpien ergibt, daß der rhombische Enstatit gegenüber dem monoklinen Tief-Klinoenstatit eine energie- und entropiereichere Hochphase darstellt. Thermodynamische Überlegungen lassen auf eine Transformationstemperatur beider Phasen im Bereich um 500°C schließen. Diese Ergebnisse sind unabhängig von der Natur der bei 1080°C bzw. 1130°C entstehenden Hochphase.

Wegen der geringeren Dichte des rhombischen Enstatits wird die Phasengrenze Tief-Klinoenstatit/Enstatit mit steigendem Druck in den Bereich höherer Temperaturen verschoben.

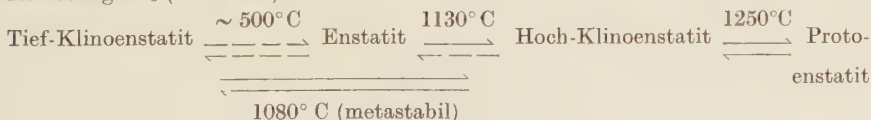
Im System $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$, dessen experimentelle Untersuchung bei definierten Sauerstoffpartialdrücken erfolgte, gelingt die Synthese von Orthopyroxenen auch bei 1 atm im Bereich von 15 bis max. 35 Mol% FeSiO_3 . Ausgehend vom reinen MgSiO_3 werden mit zunehmendem Eisengehalt die Felder des Protoenstatits und des Hoch-Klinoenstatits in den Bereich höherer Temperaturen verschoben, um schließlich gegenüber dem Orthopyroxen völlig zu verschwinden. Das Auftreten von Hoch-Klinoenstatit auf der Mg-Seite des Systems konnte mit Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen und mit thermoanalytischen Methoden belegt werden.

Die variierenden Eisengehalte in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($P_{\text{O}_2} = 10^{-0.7}\text{ atm}$) führen zu starken Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen. Die quantitative Vermessung der Übergangsenthalpien weist darauf hin, daß mit steigendem Eisengehalt die Phasengrenze Tief-Klinoenstatit/Enstatit in den Bereich tieferer Temperaturen verschoben wird. Es besteht sogar die Möglichkeit, daß der rhombische Pyroxen im Bronzit-Bereich die allein stabile Phase darstellt.

Oberhalb 35 Mol% FeSiO_3 sinkt die Stabilität der Orthopyroxenphase bei 1 atm wieder ab. Das Feld dieses Pyroxens ist hier von einer bislang noch nicht eindeutig faßbaren Hochphase überlagert, deren Identifizierung erst nach Einsatz von Hochtemperatur-Röntgenverfahren bei definierten Sauerstoffpartialdrücken möglich sein wird.

Insgesamt lassen sich also die folgenden Phasenschemata aufstellen:

Reines MgSiO_3 (bei 1 atm):



Reines MgSiO_3 (bei Höchstdruck):



Mg,Fe-Pyroxene (25 Mol% FeSiO_3 — 1 atm):



Bei Ersatz von Mg^{2+} durch Ca^{2+} gehen die monoklinen Pyroxene in Pigeonit über, der sich in Optik und Röntgendiagramm nur geringfügig von den Ca-ärmeren Tief-Klinoenstatiten unterscheidet. Die Synthese von Orthopyroxenen gelingt bei 25 Mol% FeSiO_3 bei Temperaturen knapp unterhalb des Solidus überraschenderweise bis zu einem Gehalt von max. 10 Mol% CaSiO_3 . Diese Ca-Orthopyroxene weisen gegenüber den entsprechenden Pigeoniten eine deutlich geringere Dichte auf und können bei fallender Temperatur reversibel in diese umgebildet werden. Die Phasengrenze Tief-Klinoenstatit/Enstatit bzw. Pigeonit/Enstatit wird also mit steigendem Ca-Gehalt stark nach höheren Temperaturen verschoben:

Der rhombische Orthopyroxen stellt gegenüber dem monoklinen Pigeonit in diesem Bereich des Pyroxentrapezes das Hochtemperaturpolymorphe dar.

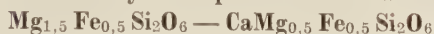
Bei höheren Gehalten an CaSiO_3 (10—20 Mol%) treten im gesamten untersuchten Bereich des Trapezes Pigeonite als einzige bei Raumtemperatur nachweisbare Pyroxenphase auf. Darüber hinaus erfolgt der Übergang zu diopsidischen (bzw. augitischen) Strukturen der Raumgruppe $C2/c$.

Bis zu 15 Mol% FeSiO_3 konnten bei Temperaturen um 1250°C Entmischungerscheinungen der Pigeonitphasen röntgenographisch festgestellt werden. Bei höheren Eisengehalten konnte der Nachweis einer Mischungslücke im Pyroxentrapez nicht mehr geführt werden.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. TH. ERNST, danke ich für die Anregung zu diesem Thema und für seine wohlwollende Unterstützung, ohne die mir die Bearbeitung des vorliegenden Problems nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Priv.-Dozent Dr. H. BURZLAFF bin ich für wertvolle kristallographische Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich den Wiss. Mitarbeitern des Mineralogischen Instituts, insbesondere den Herren Dipl.-Min. B. PERDIKATIS und G. SCHÖRER, für experimentelle Unterstützung und zahlreiche Anregungen.

Den Herren Dr. H. PFISTER und K. H. JABLONSKI von der Kristallographischen Abteilung des Forschungslaboratoriums der Fa. Siemens, Erlangen, danke ich für ihre Unterstützung bei Aufnahme und Auswertung von Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen. Herr Prof. Dr. H. OTTO vom Pathologischen Institut der Universität Erlangen hat mir freundlicherweise die thermo-analytischen Untersuchungen ermöglicht; ich möchte ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Dr. A. HIRSCHBERG, Mineralogische Institute der Universität Frankfurt, danke ich für die Durchführung von Hochdruckexperimenten.

Anhang – Experimentelle Unterlagen**A. Thermoanalyse des pseudobinären Schnittes**

$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:	$\text{Mg}_{1,2}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
1310° C: Enstatit	1220° C: Pigeonit
1390° C: Enstatit	1300° C: Pigeonit
1410° C: Enstatit + Schmelze	1340° C: Pigeonit + Schmelze
	1370° C: Enstatit + Schmelze
$\text{Mg}_{1,4}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:	$\text{Mg}_{1,1}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
1220° C: Pigeonit	1220° C: Pigeonit/Diopsid
1330° C: Pigeonit	1250° C: Pigeonit/Diopsid
1360° C: Enstatit	
1380° C: Enstatit + Schmelze	$\text{MgCa}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
	1220° C: Pigeonit/Diopsid
$\text{Mg}_{1,35}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:	1250° C: Pigeonit/Diopsid
1220° C: Pigeonit	
1340° C: Pigeonit	$\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,6}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
1360° C: Enstatit	1200° C: Diopsid
1370° C: Enstatit + Schmelze	
	$\text{Mg}_{0,8}\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
$\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:	1240° C: Diopsid
1220° C: Pigeonit	1260° C: Diopsid + Schmelze
1280° C: Pigeonit	1300° C: Schmelze
1320° C: Pigeonit	
1360° C: Enstatit + Schmelze	$\text{Mg}_{0,5}\text{CaFe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$:
1390° C: Schmelze	1210° C: Diopsid
	1250° C: Diopsid + Wollastonit
	1300° C: Schmelze

B. Thermochemische Ausgangsdaten ¹¹

Substanz:	$-\Delta H^\circ_{298,15}$ in kcal	$-\Delta S^\circ_{298,15}$ in Cl	a	b 10^{-3}	c 10^5	T [°K]
O ₂	—	49,01	7,16	1,0	— 0,4	298—3000
Fe	—	6,49	3,04 11,13 5,8	7,58 — 1,98	0,6 — —	298—1033 1033—1183 1183—1673
FeO	63,8	13,74	11,66	2,0	— 0,67	298—1650
Fe ₃ O ₄	267,0	35,0	21,88 48,0	48,2 —	— —	298—880 880—1200
Fe ₂ SiO ₄	353,53	34,7	36,51	9,36	— 6,7	298—1490
SiO ₂ (Quarz)	217,65	10,0	11,22 14,41	8,2 1,94	2,7 —	298—848 848—2000
SiO ₂ (Crist.)	216,6	10,96	14,4	2,04	—	298—2000
FeSiO ₃	288,35	20,9	23,8	7,3	— 5,3 ¹¹	298—Smp.
Ni	—	7,12	4,06 6,0	7,04 1,8	— —	298—633 633—1725
NiO	57,3	9,24	— 4,99 13,88 11,18	37,58 — 2,02	3,89 — —	298—525 525—569 569—1800
Fe ₂ O ₃	196,5	21,5	23,49 36,0 31,71	18,6 — 1,76	— 3,55 — —	298—950 950—1050 1050—1750

Klinoenstatit:		Enstatit:	
$H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ (cal/Mol)	T [°K]	$H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ (cal/Mol)	T [°K]
2140	400	2190	400
6980	600	7160	600
12300	800	12790	800
17970	1000		
23890	1200		
29910	1400		
35970	1600		
42060	1800		

Literatur: K. K. KELLEY (1962); V. L. BABUŠKIN, G. M. MATVEEV, O. R. MČEDLOV-PETROSIAN (1966); S. S. WISE, J. L. MARGRAVE u. W. N. HUBBARD (1962); W. D. GOOD (1962). Siehe auch die von den genannten Autoren angegebene Literatur!

¹¹⁾ Molwärme von FeSiO₃ nach R. G. SCHWAB; Bildungswärmen der Silikate gemäß der von SiO₂ korrigiert.

C. Röntgen-Goniometeraufnahmen (Übersichtsaufnahmen)

Diopsid (Synthese)

Ind.*	2 $\theta_{\text{CuK}\alpha}$	d [Å]	Int.	Ind.	2 $\theta_{\text{CuK}\alpha}$	d [Å]	Int.
(020)	19,90	4,457	1	(441)	56,75	1,621	6
(021)	26,70	3,335	2	(15 $\bar{1}$)			
(220)	27,70	3,217	3	(531)			
(221)	30,00	2,976	10	(22 $\bar{3}$)			
(310)	30,30	2,947	6	(530)	58,20	1,583	1
(311)	31,00	2,882	5	(600)	59,10	1,561	1
(131)	35,10	2,554	4	(350)	59,65	1,548	1
(202)	35,70	2,512	8	(602)	60,60	1,526	1
(002)				(40 $\bar{2}$)	60,80	1,522	2
(22 $\bar{1}$)				(060)	62,40	1,486	1
(400)				(513)	64,40	1,445	1
(31 $\bar{1}$)	39,20	2,296	3	(53 $\bar{1}$)	65,60	1,421	3—4
(11 $\bar{2}$)	40,75	2,212	3	(13 $\bar{3}$)	66,45	1,405	2
(222)	41,10	2,194	2	(22 $\bar{3}$)	67,35	1,389	1
(330)	41,95	2,152	2	(712)	70,80	1 329	2
(331)	42,30	2,134	2	(641)	71,65	1,316	1
(421)	42,90	2,106	1—2	(062)	73,90	1,281	3
(041)	44,50	2,034	3	(404)	75,10	1,263	2
(402)	45,15	2,006	3	(004)	76,30	1,246	2
(240)				(171)	77,20	1,234	1
(132)				(243)	78,15	1,222	1
(33 $\bar{1}$)	46,10	1,967	2	(024)	78,80	1,213	1
(510)	49,80	1,829	2	(800)	82,20	1,171	1
(422)				(281)	91,60	1,074	2
(332)				(750)	92,00	1,070	2
(42 $\bar{1}$)	50,30	1,812	1				
(150)	51,60	1,769	1				
(042)	52,20	1,750	3				
(313)	54,90	1,670	1				
	55,45	1,655	1				

* In Anlehnung an W. LINDEMANN

Tief-Klinoenstatit

Ind.*	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d [\text{\AA}]$	Int.	Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d [\text{\AA}]$	Int.
(111)	20,26	4,379	2	(22 $\bar{2}$)	51,20	1,782	2
(011)	20,78	4,271	1—2	(13 $\bar{2}$)			
(210)	22,04	4,029	1	(510)			
(11 $\bar{1}$)	25,35	3,509	1	(24 $\bar{1}$)	52,02	1,756	2
(021)	27,28	3,266	6	(150)	53,00	1,726	2
(220)	28,25	3,155	8	(042)	56,00	1,641	2—3
(221)	30,12	2,964	9	(15 $\bar{1}$)	57,52	1,601	8
(310)	31,20	2,864	10	(350)	60,74	1,523	2
(21 $\bar{1}$)	32,10	2,785	1	(602)			
(202)	35,48	2,528	5	(600)			
(321)	35,78	2,507	6	(442)	62,60	1,482	5—6
(320)				(060)	63,30	1,468	5
(22 $\bar{1}$)	36,70	2,446	9	(40 $\bar{2}$)	63,50	1,464	2
(212)	37,06	2,424	2	(53 $\bar{1}$)	68,20	1,374	2—3
(13 $\bar{1}$)	38,00	2,365	2	(542)	68,34	1,371	1—2
(400)	39,88	2,258	1	(133)	69,26	1,355	3
(040)	41,02	2,198	2—3	(712)	71,84	1,313	1
(11 $\bar{2}$)	42,36	2,132	2	(641)			
(331)	42,82	2,110	4	(550)	74,48	1,273	1
(330)	45,10	2,008	3	(404)	74,80	1,268	1
(240)	45,78	1,980	1	(062)	75,60	1,257	1—2
(412)	46,26	1,960	1	(171)	78,14	1,222	1—2
(241)	47,06	1,929	1	(812)	82,00	1,174	1—2
(20 $\bar{2}$)							
(501)	47,26	1,921	1				
(422)	49,50	1,840	1				

*) In Anlehnung an W. LINDEMANN.

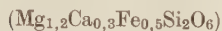
Synthetischer Enstatit (1300° C — 25 kb — 2h)

Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
(020)	20,16	4,401	2	(10,10)	51,20	1,783	2
(111)	20,48	4,333	1	(541)	51,60	1,770	2
(021)	26,74	3,331	1	(921)	} 52,80	1,732	2—3
(121)	27,02	3,297	3	(250)			
(221)	28,24	3,157	8	(831)	53,80	1,702	2
(420)	28,30	3,151	10	(722)	54,06	1,695	1—2
(321)	30,46	2,931	4	(042)	54,66	1,678	1
(610)	31,18	2,866	10	(242)	55,66	1,650	1
(511)	31,70	2,820	2—3	(251)	56,00	1,641	1
(230)	31,94	2,799	1—2	(313)	56,34	1,632	1
(421)	33,16	2,699	3	(023)	57,30	1,606	3
(611)	35,48	2,528	5	(10,21)	57,50	1,601	3
(620)	35,50	2,526	5	(902)	57,76	1,595	2
(202)	36,10	2,486	6	(931)	58,08	1,587	2
(430)	36,40	2,466	4	(840)	58,24	1,583	1—2
(521)	36,44	2,463	4	(451)	58,98	1,565	1
(302)	37,76	2,380	1—2	(650)	60,70	1,524	1—2
(331)	38,20	2,354	1—2	(12,00)	61,02	1,517	2
(800)	39,58	2,275	1	(10,31)	62,60	1,483	6
(402)	} 39,83	2,262	1	(613)	62,75	1,479	4
(621)				(060)	63,26	1,468	4
(711)	40,10	2,247	1	(651)	63,46	1,465	2
(022)	40,48	2,226	1	(061)	65,90	1,416	1
(630)	} 42,86	2,108	4	(460)	67,06	1,395	2
(502)				(11,31)	67,32	1,390	4
(531)	43,20	2,092	4	(452)	67,50	1,386	2
(721)	44,10	2,052	3	(361)	68,00	1,377	1—2
(820)	44,94	2,015	2—3	(043)	69,10	1,358	1
(440)	45,80	1,979	3	(552)	69,30	1,355	1
(631)	46,54	1,950	5	(004)	} 72,60	1,301	2
(341)	} 47,26	1,922	1	(14,00)			
(612)				(104)	73,00	1,295	2
(821)	48,30	1,883	1	(543)	74,18	1,277	1
(441)	49,18	1,851	1	(10,50)	75,00	1,265	2
(702)	49,64	1,835	1	(404)	76,02	1,251	1
(622)	50,74	1,798	1				

Natürlicher Klinoenstatit (Cape Vogel)

Ind.*	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
(110)	13,90	6,365	1	(240)	45,55	1,990	1—2
(111)	20,10	4,413	2	(202)	46,85	1,937	2
(011)	20,55	4,320	1	(501)	47,20	1,923	1—2
(11 $\bar{1}$)	25,35	3,511	1	(431)	49,20	1,850	1
(021)	27,15	3,281	2—3	(510)	50,95	1,791	3
(220)	28,15	3,168	10	(24 $\bar{1}$)	51,85	1,762	2
(301)	29,40	3,031	1	(150)	52,70	1,735	2
(221)	29,95	2,981	7—8	(051)	55,25	1,662	1
(310)	} 31,20	2,864	10	(042)	55,85	1,645	1
(311)				(15 $\bar{1}$)	57,25	1,608	5—6
(130)	31,95	2,799	1	(350)	} 60,85	1,521	2—3
(202)	} 35,30	2,537	2—3	(602)			
(131)				(600)			
(002)	36,55	2,457	3	(442)	62,35	1,488	1
(22 $\bar{1}$)	36,90	2,433	2—3	(060)	63,15	1,471	4
(012)	37,70	2,384	2	(53 $\bar{1}$)	68,00	1,377	4
(411)	39,35	2,288	1—2	(632)	69,10	1,358	1
(410)	40,85	2,207	2	(712)	71,10	1,324	1
(331)	42,70	2,113	5	(550)	74,60	1,271	1
(421)	43,20	2,092	1—2	*) Unter Zugrundelegung der Gitterkonstanten von MgSiO_3 .			
(402)	44,95	2,015	2				

Synthetischer Pigeonit



Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	Ind.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
(200)	19,25	4,609	1	(132)	46,55	1,949	2
(020)	20,00	4,435	1	(430)	50,55	1,804	2
(111)	20,50	4,129	1	(340)	51,15	1,784	2
(120)	22,10	4,018	1	(521)	52,25	1,749	2
(211)	24,05	3,698	1	(142)	54,70	1,676	1
(11 $\bar{1}$)	25,20	3,530	1		55,15	1,664	1
(021)	26,95	3,306	2		55,35	1,658	1
(220)	27,90	3,195	4—5		56,80	1,619	5
(221)	29,75	3,001	10		60,05	1,539	2
(310)	} 30,80	2,900	6		62,10	1,493	1—2
(311)					62,50	1,484	2
(21 $\bar{1}$)	32,45	2,757	1		63,05	1,473	1—2
(131)	35,00	2,561	4		63,90	1,455	1
(002)	36,15	2,483	3		64,30	1,447	1
(22 $\bar{1}$)	36,50	2,459	2—3		65,95	1,415	1—2
(231)	37,50	2,396	1—2		67,30	1,390	2—3
(31 $\bar{1}$)	40,50	2,228	2		68,35	1,371	1
(022)	41,65	2,167	1—2		70,35	1,337	2—3
(140)	42,30	2,134	4		72,45	1,303	1
(331)	42,80	2,111	1		75,14	1,263	1
(421)	43,25	2,090	1		77,85	1,226	1
(420)	44,50	2,034	3				

Protonstatit

J. V. SMITH (1959) (aus MgSiO ₃ -Glas)			W. LINDEMANN (1951) (aus Talk)			W. LINDEMANN (1961) 12 (aus Talk)			Eigene Ergebnisse**: (aus Talk)			(MgSiO ₃ -1450° C)		
Ind.	$2\theta_{CuK\alpha}$	d[Å]	Int.	Ind.	$2\theta_{CuK\alpha}$	d[Å]	Int.	Ind.	$2\theta_{CuK\alpha}$	d[Å]	Int.	$2\theta_{CuK\alpha}$	d[Å]	Int.
(110)	13,94	6,35	2					(110)	13,96	6,337		14,00	6,320	2
(200)	19,20	4,61	1					(020)	20,31	4,369		20,35	4,361	1
(020)	20,31	4,372	3	(011)	20,4	4,350	m	(210)	21,81	4,071		21,96	4,044	3
(210)	21,75	4,086	1	(101)	21,7	4,092	mst	(111)	25,08	3,548		25,40	3,504	1
				(211)	25,6	3,477	ms	(021)	27,21	3,274		27,60	3,229	34
(211)	27,53	3,240	20	(121)	27,7	3,218	mst							27,10
				(021)	28,0	3,184	sst							3,287
(121)	28,14	3,171	100	(220)	28,4	3,140	st	(220)	28,14	3,168		28,20	3,162	100
(310)	30,75	2,908	40	(221)	30,2	2,957	m							27,50
				(311)	30,8	2,900	sst	(311)	30,86	2,895		30,82	2,899	56
(130)	32,18	2,7792	3	(130)	31,7	2,820	sss	(211)	32,06	2,790*		32,24	2,774	2
(221)	32,83	2,7256	20	(031)	33,0	2,712	m	(130)	32,20(?)	2,778		32,88	2,722	26
(031)	35,15	2,5509	30	(002)	35,5	2,526	sst	(202)	35,45	2,530		35,21	2,547	26
(131)	36,47	2,4615	7	(131)	36,5	2,459	m	(230)	36,47	2,461		36,50	2,460	6
(202)	39,05	2,3046	20	(122)	39,1	2,302	m	(400)	39,12	2,301		39,16	2,298	22
(231)	40,30	2,236	5	(040)	40,3	2,236	s	(311)	40,42	2,229		40,40	2,231	1
(212)	40,43	2,229	2	(231)	41,4	2,179	m							39,85
(330)	42,67	2,1171	4	(420)	42,6	2,120	m	(331)	42,77	2,112		42,70	2,116	1
								(330)						41,80
(411)	43,89	2,0610	2	(240)	44,2	2,047	s	(322)	44,37	2,039		44,00	2,056	6
								(240)	45,94	1,973		46,15	1,965	46
(141)	45,92	1,9746	20	(241)	45,8	1,979	st							45,80
(331)	46,08	1,9681	20											1,979
(421)	47,63	1,9075	1	(411)	47,6	1,909	s	(141)	47,72	1,904		47,70	1,905	2
(241)	49,20	1,8503	1											47,25

(322)	49,82	1,8287	1	(411)	49,68	1,833	49,90	1,826	1	48,75	1,859	2
(510)	50,38	1,8097	5	(331)	50,43	1,807	50,45	1,807	6	49,70	1,833	9
(402)	52,40	1,7446	1	(241)	52,09	1,754	52,50	1,742	3	51,90	1,760	10
(431)	53,35	1,7157	12	(150)	53,30	1,717	53,45	1,713	20	52,80	1,737	18
(412)	53,5	1,711	3							52,45	***	
(042)	54,30	1,6879	3	(303)	54,35	1,687	54,35	1,686	2	53,05	1,725	5
(142)	55,27	1,6606	4	(313)	55,43	1,656	55,35	1,658	4	54,00	1,697	7
(023)	55,95	1,6420	20	(042)	56,13	1,637	56,05	1,639	15	55,05	1,667	29
(422)	56,76	1,6205	4	(013)	56,79	1,620	56,85	1,618	14	55,85	1,645	6
(440)	58,03	1,5880	1	(341)	58,11	1,586	58,10	1,586	2			
(251)	59,03	1,5635	1	(342)								
(600)	59,95	1,5428	1	(103)	59,95	1,542	60,05	1,539	4			
(350)	60,85	1,5210	1									
(531)	61,85	1,4988	15	(251)	61,66	1,502	61,95	1,496	38	60,80	1,522	41
(512)												
(133)	62,02	1,4951	15									
(060)	63,83	1,4570	7	(441)	63,7	1,460	62,12	1,493	1			
				(213)	64,4	1,445	63,80	1,458	8			
(061)							64,60	1,442	3			
(621)	66,60	1,4029	1	(161)	66,5	1,405	66,75	1,400	2			
(043)	68,06	1,3764	7	(342)	67,9	1,379	68,20	1,374	4			
(333)	69,05	1,3590	5	(551)	69,0	1,360	69,15	1,357	5			
¹²⁾ Berechnet nach den Gitterkonstanten von W. LINDEMANN. *) In diesem Winkelbereich liegen nur folgende Reflexe:												
Ind. $2\theta_{\text{CaK}\alpha}$ $d[\text{\AA}]$ (310) 30,86 2,895 (211) 32,06 2,790 (130) 32,20 2,777 (102) 34,48 2,598 (Verboten in $C^{52h} - P2_1/n$) (202) 35,45 2,529												
) Zählrohr-Goniometraufnahmen. *) Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe ist in diesem Winkelbereich nicht mehr möglich!												

D. Hochtemperatur-Filmaufnahmen(Unicam-Hochtemperaturkamera, Kammer $\varnothing$ 19 cm. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

Substanz: Rhombischer Enstatit (1300° C, 25 kb).

Temp.: 1000° C. Zeit: 6 Stunden.

$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
20,15	4,402	2	57,45	1,603	10
26,80	3,324	25	58,05	1,588	5
28,20	3,162	100	59,85	1,544	2
30,20	2,957	50	60,45	1,530	2
31,10	2,873	70	61,80	1,500	30
31,55	2,833	10	62,40	1,487	30
32,95	2,716	15	65,00	1,434	5
35,20	2,547	35	66,80	1,399	40
35,80	2,506	40	67,40	1,388	2
36,10	2,486	10	68,25	1,373	5
37,50	2,396	5	69,50	1,351	15
39,70	2,268	2	71,60	1,317	15
40,00	2,252	2	72,20	1,307	15
41,20	2,189	2	73,10	1,293	5
42,40	2,130	25	74,00	1,280	15
42,88	2,107	25	77,0	1,237	2
43,60	2,074	20	78,2	1,221	2
44,50	2,034	20	80,6	1,191	35
45,40	1,996	20	84,8	1,142	10
46,00	1,971	40	93,5	1,057	2
47,82	1,900	2	97,7	1,023	5
48,72	1,867	2	101,9	0,9845	20
49,32	1,846	5	102,5	0,9873	10
50,22	1,815	5	115,8	0,9092	15
50,82	1,795	10	116,4	0,9063	10
52,15	1,752	10	120,6	0,8867	35
53,52	1,710	10	121,2	0,8841	25
54,12	1,693	2	144,3	0,8091	20
55,02	1,667	2	145,2	0,8068	10
56,70	1,622	30			

Substanz: Tief-Klinoenstatit

Temp.: 1000° C Zeit: 6 Stunden

$2 \theta_{\text{CuK}\alpha}$	d[Å]	Int.	$2 \theta_{\text{CuK}\alpha}$	d[Å]	Int.
19,85	4,471	3	62,25	1,493	20
20,80	4,267	3	63,70	1,459	3
21,65	4,103	1	64,45	1,445	3
25,25	3,525	2	66,20	1,410	2
27,05	3,295	80	66,90	1,397	7
28,20	3,162	90	67,65	1,384	10
28,85	3,093	2	68,30	1,372	3
29,85	2,992	95	70,15	1,340	3
31,00	2,882	100	71,25	1,322	3
31,60	2,829	2	72,45	1,303	1
32,45	2,757	1	73,40	1,289	1
35,25	2,617	60	74,60	1,271	15
36,60	2,453	50	75,80	1,254	1
37,40	2,402	3	78,20	1,221	2
39,40	2,285	3	80,60	1,191	2
40,90	2,205	5	81,80	1,176	2
42,30	2,135	30	88,10	1,108	1
42,70	2,116	3	91,75	1,073	5
44,50	2,034	7	93,52	1,057	5
45,30	2,000	3	100,80	0,999	1
45,70	1,983	10	102,5	0,989	5
46,30	1,959	3	102,8	0,985	3
46,85	1,938	3	103,4	0,981	1
50,80	1,796	7	110,4	0,938	3
51,50	1,773	7	111,3	0,933	1
52,05	1,756	7	112,2	0,928	3
54,90	1,671	5	116,1	0,908	10
55,50	1,654	5	116,6	0,905	7
56,80	1,619	70	121,1	0,884	10
57,55	1,600	2	121,5	0,883	7
58,10	1,586	2	144,0	0,8097	3
59,86	1,544	5	144,8	0,8081	7
60,30	1,533	5	145,6	0,8063	7
61,60	1,504	7			

Substanz: Hoch-Klinoenstatit (aus Tief-Klinoenstatit)

Temp.: 1145° C

Zeit: 6 Stunden

$2 \theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	$2 \theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
20,35	4,362	10	54,42	1,684	3
21,65	4,103	3	55,47	1,655	50
22,55	3,941	2	56,24	1,634	3
25,45	3,498	2	57,45	1,603	4
27,20	3,276	3	58,05	1,588	3
28,10	3,173	100	59,84	1,544	4
29,15	3,062	7	61,34	1,510	20
29,80	2,995	2	62,65	1,482	15
30,65	2,915	70	66,45	1,406	10
31,84	2,808	7	67,20	1,392	10
32,10	2,786	2	68,42	1,370	15
32,60	2,744	7	70,65	1,332	5
34,90	2,569	30	71,18	1,323	15
35,50	2,526	3	71,90	1,312	3
36,20	2,479	25	73,70	1,284	7
38,60	2,330	10	74,30	1,275	3
39,24	2,294	3	76,10	1,250	7
40,00	2,252	3	80,48	1,192	3
41,68	2,165	2	81,50	1,180	3
42,40	2,130	2	92,62	1,065	3
45,30	2,000	20	100,4	1,002	5
45,90	1,975	20	101,8	0,9923	5
50,45	1,808	10	115,5	0,9107	5
51,72	1,766	5	116,0	0,9082	4
52,33	1,747	5	120,3	0,8880	5
53,53	1,710	3	120,7	0,8862	4

Substanz: Protoenstatit aus Talk (1300° C)

Temp.: 25° C

Zeit: 6 Stunden

$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	$d[\text{\AA}]$	Int.
20,35	4,364	5	59,25	1,558	2
20,85	4,256	2	60,15	1,536	3
22,00 (+ Cr)	4,037	80	61,04	1,516	2
25,25	3,524	3	62,25	1,490	35
27,65	3,223	20	63,20	1,470	2
28,25	3,156	100	64,05	1,452	5
30,85	2,896	50	64,64	1,440	3
32,40	2,761	2	66,75	1,400	1
32,95	2,716	25	67,65	1,383	60
35,20	2,547	30	68,24	1,373	5
35,90 (Cr)	2,499	5	69,20	1,356	5
36,50	2,459	5	70,80	1,330	30
39,00	2,307	15	74,30	1,275	5
39,70	2,268	10	75,20	1,262	7
40,60	2,220	7	77,60	1,229	10
43,00	2,101	2	81,50	1,180	2
44,20	2,047	3	82,23	1,171	2
44,80	2,021	2	84,50	1,145	2
46,30	1,959	40	86,00	1,129	2
47,80	1,901	2	87,20	1,116	1
48,70	1,867	2	94,12	1,052	3
49,30	1,846	2	99,85	1,006	2
50,10	1,819	3	101,3	0,9957	3
50,52	1,805	5	103,1	0,9832	2
52,02	1,756	2	107,6	0,9542	1
52,62	1,738	3	117,6	0,9003	20
53,52	1,711	10	118,2	0,8977	10
54,43	1,684	5	122,4	0,8789	1
55,33	1,659	5	122,9	0,8770	15
56,22	1,634	15	123,5	0,8745	5
56,84	1,618	7	126,3	0,8633	1
57,74	1,595	5	148,3	0,8007	70
58,05	1,587	5	149,5	0,7984	40

E. Optische Daten

(Synthetische Pyroxene)

Zus.:	n_α	n_β	n_γ	2V (Opt. Char.)	$c^\wedge \gamma$	Disp.	AE
<i>I. Orthopyroxene</i>							
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	1,647	1,649	1,657	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (2% LiF)	1,646	1,648	1,657	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (6% LiF)	1,645	1,648	1,657	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,677	1,685	1,691	2V $_\alpha = 74^\circ$		$r < v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,688	1,696	1,702	—		$r < v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,4}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,667	1,675	1,681	—		$r < v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,35}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,662	1,668	1,676	—		$r < v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,658	1,665	1,673	+		$r > v$	n_α/b
<i>II. Monokline Pyroxene</i>							
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	1,650	1,653	1,660	2V $_\gamma = 51^\circ$	22°	$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,667	1,671	1,680	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,677	1,682	1,689	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,690	1,699	1,711	+	40°	$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,663	1,667	1,677	+	32°	$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,4}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,661	1,665	1,681	+		$r < v$	n_β/b
$\text{Mg}_{1,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,673	1,680	1,689	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,4}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,671	1,674	1,692	+	35°	$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,35}\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,670	1,675	1,693	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,672	1,675	1,697	+	39°	$r < v$	n_β/b
$\text{Mg}_{1,2}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,673	1,676	1,700	+	37°	$r < v$	n_β/b
$\text{Mg}_{1,1}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,674	1,677	1,703	+	37°	$r < v$	n_β/b
$\text{Mg}_{1,0}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,675	1,682	1,705	+		$r > v$	n_β/b
$\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,6}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,676	n. b.	1,707	+		$r > v$	n_β/b
$\text{Mg}_{0,8}\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,677	1,684	1,710	+	36°	$r > v$	n_β/b
$\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,686	1,700	1,726	+		$r > v$	n_β/b
$\text{Mg}_{1,275}\text{Ca}_{0,025}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,684	1,693	1,708	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,684	1,691	1,711	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,1}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,686	1,689	1,713	+		$r > v$	n_α/b
$\text{Mg}_{1,0}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,686	1,689	1,715	+		$r < v$	n_β/b
$\text{Mg}_{0,975}\text{Ca}_{0,025}\text{Fe}_{1,0}\text{Si}_2\text{O}_6$	1,700	1,708	1,725	+		$r > v$	n_α/b

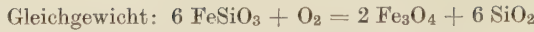
F. Thermochemische BerechnungenGleichgewicht: $2 \text{ Fe} + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ FeSiO}_3^*$

LOG Po_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
—,453378648 ₁₀₂	300	—,118865796 ₁₀₆	—,144481002 ₁₀₆	—,447036764 ₁₀₂
—,409142884 ₁₀₂	350	—,116628386 ₁₀₆	—,144531312 ₁₀₆	—,447880023 ₁₀₂
—,371468265 ₁₀₂	400	—,114387350 ₁₀₆	—,144571995 ₁₀₆	—,448508852 ₁₀₂
—,338995966 ₁₀₂	450	—,112143484 ₁₀₆	—,144607976 ₁₀₆	—,449024780 ₁₀₂
—,310717594 ₁₀₂	500	—,109897182 ₁₀₆	—,144642902 ₁₀₆	—,449491846 ₁₀₂
—,285869121 ₁₀₂	550	—,107648578 ₁₀₆	—,144679535 ₁₀₆	—,449950875 ₁₀₂
—,263861142 ₁₀₂	600	—,105397643 ₁₀₆	—,144720005 ₁₀₆	—,450427979 ₁₀₂
—,244231717 ₁₀₂	650	—,103144240 ₁₀₆	—,144765980 ₁₀₆	—,450939763 ₁₀₂
—,226613712 ₁₀₂	700	—,100888169 ₁₀₆	—,144818785 ₁₀₆	—,451496563 ₁₀₂
—,210711681 ₁₀₂	750	—,986291895 ₁₀₅	—,144879486 ₁₀₆	—,452104563 ₁₀₂
—,207715350 ₁₀₂	760	—,981770850 ₁₀₅	—,144879486 ₁₀₆	—,452104563 ₁₀₂
—,193559969 ₁₀₂	810	—,959147105 ₁₀₅	—,144952465 ₁₀₆	—,452795524 ₁₀₂
—,180648681 ₁₀₂	860	—,936495996 ₁₀₅	—,144997620 ₁₀₆	—,453204072 ₁₀₂
—,168826215 ₁₀₂	910	—,913830920 ₁₀₅	—,145015463 ₁₀₆	—,453359012 ₁₀₂
—,168826215 ₁₀₂	910	—,913830920 ₁₀₅	—,145015463 ₁₀₆	—,453359012 ₁₀₂
—,157973161 ₁₀₂	960	—,891225498 ₁₀₅	—,144712603 ₁₀₆	—,450852015 ₁₀₂
—,147987513 ₁₀₂	1010	—,868746260 ₁₀₅	—,144393118 ₁₀₆	—,448312487 ₁₀₂
—,138771912 ₁₀₂	1060	—,846394709 ₁₀₅	—,144057314 ₁₀₆	—,445745262 ₁₀₂
—,130243039 ₁₀₂	1110	—,824172126 ₁₀₅	—,143705454 ₁₀₆	—,443154316 ₁₀₂
—,422329182 ₁₀₂	1160	—,802079619 ₁₀₅	—,143337764 ₁₀₆	—,440542934 ₁₀₂
—,114968271 ₁₀₂	1210	—,780118127 ₁₀₅	—,142954438 ₁₀₆	—,437913863 ₁₀₂
—,108106321 ₁₀₂	1260	—,758288491 ₁₀₅	—,142555648 ₁₀₆	—,435269400 ₁₀₂
—,101696152 ₁₀₂	1310	—,736591416 ₁₀₅	—,142141539 ₁₀₆	—,432611486 ₁₀₂
—,956963481 ₁₀₁	1360	—,715027537 ₁₀₅	—,141712244 ₁₀₆	—,429941769 ₁₀₂
—,900704075 ₁₀₁	1410	—,693597410 ₁₀₅	—,141267877 ₁₀₆	—,427261653 ₁₀₂
—,847860327 ₁₀₁	1460	—,672301523 ₁₀₅	—,140808539 ₁₀₆	—,424572341 ₁₀₂

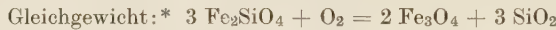
*) DGT = Änderung der Freien Enthalpie in cal/Mol

DHT = Änderung der Gesamtenthalpie in cal/Mol

DST = Änderung der Entropie in Cl/Mol



LOG PO_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .321089478 ₁₀₂	300	— .841825186 ₁₀₅	— .961192144 ₁₀₅	— .208319299 ₁₀₂
— .291867517 ₁₀₂	350	— .831984105 ₁₀₅	— .947493914 ₁₀₅	— .185409002 ₁₀₂
— .267356403 ₁₀₂	400	— .823278688 ₁₀₅	— .932869828 ₁₀₅	— .162839732 ₁₀₂
— .246575670 ₁₀₂	450	— .815698641 ₁₀₅	— .917180853 ₁₀₅	— .140362672 ₁₀₂
— .228801291 ₁₀₂	500	— .809243431 ₁₀₅	— .900323928 ₁₀₅	— .117827291 ₁₀₂
— .213486751 ₁₀₂	550	— .803918423 ₁₀₅	— .882221034 ₁₀₅	— .951429057 ₁₀₁
— .200211627 ₁₀₂	600	— .799732522 ₁₀₅	— .862812029 ₁₀₅	— .722560215 ₁₀₁
— .197765382 ₁₀₂	610	— .799009962 ₁₀₅	— .862812029 ₁₀₅	— .722560215 ₁₀₁
— .186308107 ₁₀₂	660	— .795343281 ₁₀₅	— .864976964 ₁₀₅	— .746341729 ₁₀₁
— .175982817 ₁₀₂	710	— .791525666 ₁₀₅	— .868460704 ₁₀₅	— .782655525 ₁₀₁
— .166612714 ₁₀₂	760	— .787498398 ₁₀₅	— .873234384 ₁₀₅	— .829970813 ₁₀₁
— .158055060 ₁₀₂	810	— .783209741 ₁₀₅	— .879274463 ₁₀₅	— .887024212 ₁₀₁
— .150193424 ₁₀₂	860	— .778613712 ₁₀₅	— .886561561 ₁₀₅	— .952761245 ₁₀₁
— .142931949 ₁₀₂	910	— .773669150 ₁₀₅	— .895079574 ₁₀₅	— .102629268 ₁₀₂
— .136191061 ₁₀₂	960	— .768339039 ₁₀₅	— .904815006 ₁₀₅	— .110686104 ₁₀₂
— .129904191 ₁₀₂	1010	— .762589883 ₁₀₅	— .915756466 ₁₀₅	— .119381592 ₁₀₂
— .124015250 ₁₀₂	1060	— .756391189 ₁₀₅	— .927894279 ₁₀₅	— .128659482 ₁₀₂
— .118476671 ₁₀₂	1110	— .749715071 ₁₀₅	— .941220158 ₁₀₅	— .138470778 ₁₀₂
— .113247879 ₁₀₂	1160	— .742535956 ₁₀₅	— .955726981 ₁₀₅	— .148772523 ₁₀₂
— .108294069 ₁₀₂	1210	— .734830278 ₁₀₅	— .971408584 ₁₀₅	— .159526841 ₁₀₂
— .103585230 ₁₀₂	1260	— .726576272 ₁₀₅	— .988259605 ₁₀₅	— .170700152 ₁₀₂
— .990953654 ₁₀₁	1310	— .717753760 ₁₀₅	— .100627536 ₁₀₆	— .182262542 ₁₀₂
— .948018469 ₁₀₁	1360	— .708343970 ₁₀₅	— .102545174 ₁₀₆	— .194187250 ₁₀₂
— .906849042 ₁₀₁	1410	— .698329410 ₁₀₅	— .104578514 ₁₀₆	— .206450226 ₁₀₂
— .867271881 ₁₀₁	1460	— .687693702 ₁₀₅	— .106727233 ₁₀₆	— .219029793 ₁₀₂



LOG PO_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .363548158 ₁₀₂	300	— .953142398 ₁₀₅	— .120491296 ₁₀₆	— .439390163 ₁₀₂
— .326808653 ₁₀₂	350	— .931585698 ₁₀₅	— .119494808 ₁₀₆	— .422732562 ₁₀₂
— .295805872 ₁₀₂	400	— .910884001 ₁₀₅	— .118357385 ₁₀₆	— .405185512 ₁₀₂
— .269363125 ₁₀₂	450	— .891081973 ₁₀₅	— .117070174 ₁₀₆	— .386749345 ₁₀₂
— .246607915 ₁₀₂	500	— .872223381 ₁₀₅	— .115626616 ₁₀₆	— .367455080 ₁₀₂
— .226879252 ₁₀₂	550	— .854350024 ₁₀₅	— .114021741 ₁₀₆	— .347347986 ₁₀₂
— .209666967 ₁₀₂	600	— .837501274 ₁₀₅	— .112251723 ₁₀₆	— .326478760 ₁₀₂
— .207431579 ₁₀₂	607	— .835215923 ₁₀₅	— .112251723 ₁₀₆	— .326478760 ₁₀₂
— .192457819 ₁₀₂	657	— .818954412 ₁₀₅	— .112039918 ₁₀₆	— .324134166 ₁₀₂
— .179033248 ₁₀₂	707	— .802788208 ₁₀₅	— .111898294 ₁₀₆	— .322647690 ₁₀₂
— .166923720 ₁₀₂	757	— .786677082 ₁₀₅	— .111824989 ₁₀₆	— .321915346 ₁₀₂
— .155939409 ₁₀₂	807	— .770585547 ₁₀₅	— .111818485 ₁₀₆	— .321851214 ₁₀₂
— .145924846 ₁₀₂	857	— .754482039 ₁₀₅	— .111875336 ₁₀₆	— .322383479 ₁₀₂
— .136751518 ₁₀₂	907	— .738338276 ₁₀₅	— .112001105 ₁₀₆	— .323451509 ₁₀₂
— .128312315 ₁₀₂	957	— .722128809 ₁₀₅	— .112188324 ₁₀₆	— .325003605 ₁₀₂
— .120517269 ₁₀₂	1007	— .705830581 ₁₀₅	— .112456846 ₁₀₆	— .326995328 ₁₀₂
— .113290281 ₁₀₂	1057	— .689422600 ₁₀₅	— .112750891 ₁₀₆	— .329388203 ₁₀₂
— .106566564 ₁₀₂	1107	— .672885652 ₁₀₅	— .113125085 ₁₀₆	— .332148694 ₁₀₂
— .100290631 ₁₀₂	1157	— .656202107 ₁₀₅	— .113560584 ₁₀₆	— .335247367 ₁₀₂
— .944146994 ₁₀₁	1207	— .639355710 ₁₀₅	— .114056992 ₁₀₆	— .338658254 ₁₀₂
— .888974080 ₁₀₁	1257	— .622331448 ₁₀₅	— .114613966 ₁₀₆	— .342358314 ₁₀₂
— .837027819 ₁₀₁	1307	— .605115388 ₁₀₅	— .115231206 ₁₀₆	— .346327008 ₁₀₂
— .787993904 ₁₀₁	1357	— .587694573 ₁₀₅	— .115908446 ₁₀₆	— .350545946 ₁₀₂
— .741596573 ₁₀₁	1407	— .570056909 ₁₀₅	— .116645455 ₁₀₆	— .354998600 ₁₀₂
— .697592927 ₁₀₁	1457	— .552191084 ₁₀₅	— .117442028 ₁₀₆	— .359670061 ₁₀₂
— .655788237 ₁₀₁	1507	— .534086496 ₁₀₅	— .118297983 ₁₀₆	— .364546817 ₁₀₂

Gleichgewicht: * $2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$

LOG Po_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .439225755 ₁₀₂	300	— .115155222 ₁₀₆	— .136356975 ₁₀₆	— .370013142 ₁₀₂
— .397495840 ₁₀₂	350	— .113308333 ₁₀₆	— .136282839 ₁₀₆	— .368772168 ₁₀₂
— .361985109 ₁₀₂	400	— .111467173 ₁₀₆	— .136215195 ₁₀₆	— .367726923 ₁₀₂
— .331400148 ₁₀₂	450	— .109630706 ₁₀₆	— .136157279 ₁₀₆	— .366895888 ₁₀₂
— .304782052 ₁₀₂	500	— .107797850 ₁₀₆	— .136111494 ₁₀₆	— .366282581 ₁₀₂
— .281404953 ₁₀₂	550	— .105967525 ₁₀₆	— .136079656 ₁₀₆	— .365882513 ₁₀₂
— .260709362 ₁₀₂	600	— .104138684 ₁₀₆	— .136063165 ₁₀₆	— .365687065 ₁₀₂
— .242257132 ₁₀₂	650	— .102310331 ₁₀₆	— .136063120 ₁₀₆	— .365685689 ₁₀₂
— .225700307 ₁₀₂	700	— .100481522 ₁₀₆	— .136080392 ₁₀₆	— .365867105 ₁₀₂
— .210759076 ₁₀₂	750	— .986513740 ₁₀₅	— .136115682 ₁₀₆	— .366220021 ₁₀₂
— .207943995 ₁₀₂	760	— .982851541 ₁₀₅	— .136115682 ₁₀₆	— .366220021 ₁₀₂
— .194645385 ₁₀₂	810	— .964525662 ₁₀₅	— .136175011 ₁₀₆	— .366781578 ₁₀₂
— .182516046 ₁₀₂	860	— .946176550 ₁₀₅	— .136216054 ₁₀₆	— .367152686 ₁₀₂
— .171409388 ₁₀₂	910	— .927813245 ₁₀₅	— .136239128 ₁₀₆	— .367352524 ₁₀₂
— .161213355 ₁₀₂	960	— .909505461 ₁₀₅	— .135950679 ₁₀₆	— .364964585 ₁₀₂
— .151832215 ₁₀₂	1010	— .891316208 ₁₀₅	— .135654647 ₁₀₆	— .362611278 ₁₀₂
— .143173991 ₁₀₂	1060	— .873243777 ₁₀₅	— .135351222 ₁₀₆	— .360291406 ₁₀₂
— .135160016 ₁₀₂	1110	— .855286533 ₁₀₅	— .135040565 ₁₀₆	— .358003699 ₁₀₂
— .127722612 ₁₀₂	1160	— .837442893 ₁₀₅	— .134722815 ₁₀₆	— .355746865 ₁₀₂
— .120803239 ₁₀₂	1210	— .819711353 ₁₀₅	— .134398093 ₁₀₆	— .353519612 ₁₀₂
— .114351002 ₁₀₂	1260	— .802090459 ₁₀₅	— .134066505 ₁₀₆	— .351320675 ₁₀₂
— .108321447 ₁₀₂	1310	— .784578833 ₁₀₅	— .133728141 ₁₀₆	— .349148823 ₁₀₂
— .102675570 ₁₀₂	1360	— .767175146 ₁₀₅	— .133383083 ₁₀₆	— .347002871 ₁₀₂
— .973790103 ₁₀₁	1410	— .749878135 ₁₀₅	— .133031400 ₁₀₆	— .344881684 ₁₀₂
— .924013805 ₁₀₁	1460	— .732686587 ₁₀₅	— .132673157 ₁₀₆	— .342784180 ₁₀₂
— .877157071 ₁₀₁	1510	— .715599338 ₁₀₅	— .132308407 ₁₀₆	— .340709328 ₁₀₂
— .832979670 ₁₀₁	1560	— .698615288 ₁₀₅	— .131937201 ₁₀₆	— .338656151 ₁₀₂

Gleichgewicht: * 2 Ni + O₂ = 2 NiO

LOG P _{O₂} [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .381950500 ₁₀₂	250	— .914007986 ₁₀₅	— .113727154 ₁₀₆	— .426890177 ₁₀₂
— .360280246 ₁₀₂	275	— .903362853 ₁₀₅	— .113613549 ₁₀₆	— .424767590 ₁₀₂
— .348207913 ₁₀₂	290	— .896991339 ₁₀₅	— .113613549 ₁₀₆	— .424767590 ₁₀₂
— .329457923 ₁₀₂	315	— .886377048 ₁₀₅	— .113592366 ₁₀₆	— .424399007 ₁₀₂
— .312239975 ₁₀₂	340	— .875770267 ₁₀₅	— .113578330 ₁₀₆	— .424164819 ₁₀₂
— .299445571 ₁₀₂	360	— .867286971 ₁₀₅	— .113578330 ₁₀₆	— .424164819 ₁₀₂
— .270755828 ₁₀₂	410	— .846135148 ₁₀₅	— .113432128 ₁₀₆	— .421941631 ₁₀₂
— .246011824 ₁₀₂	460	— .825089717 ₁₀₆	— .113287957 ₁₀₆	— .419904307 ₁₀₂
— .224455264 ₁₀₂	510	— .804142058 ₁₀₅	— .113145696 ₁₀₆	— .418026703 ₁₀₂
— .205510228 ₁₀₂	560	— .783284733 ₁₀₅	— .113005254 ₁₀₆	— .416287886 ₁₀₂
— .188731473 ₁₀₂	610	— .762511244 ₁₀₅	— .112866559 ₁₀₆	— .414670837 ₁₀₂
— .173769379 ₁₀₂	660	— .741815854 ₁₀₅	— .112729555 ₁₀₆	— .413161521 ₁₀₂
— .160345605 ₁₀₂	710	— .721193491 ₁₀₅	— .112594198 ₁₀₆	— .411748217 ₁₀₂
— .148235813 ₁₀₂	760	— .700639600 ₁₀₅	— .112460453 ₁₀₆	— .410421039 ₁₀₂
— .137257184 ₁₀₂	810	— .680150091 ₁₀₅	— .112328289 ₁₀₆	— .409171563 ₁₀₂
— .127259250 ₁₀₂	860	— .659721272 ₁₀₅	— .112197683 ₁₀₆	— .407992555 ₁₀₂
— .118117038 ₁₀₂	910	— .639349767 ₁₀₅	— .112068615 ₁₀₆	— .406877758 ₁₀₂
— .109725903 ₁₀₂	960	— .619032512 ₁₀₅	— .111941068 ₁₀₆	— .405821711 ₁₀₂
— .101997554 ₁₀₂	1010	— .598766694 ₁₀₅	— .111815028 ₁₀₆	— .404819630 ₁₀₂
— .948569864 ₁₀₁	1060	— .578549724 ₁₀₅	— .111690482 ₁₀₆	— .403867294 ₁₀₂
— .882400681 ₁₀₁	1110	— .558379201 ₁₀₅	— .111567421 ₁₀₆	— .402960965 ₁₀₂
— .820916496 ₁₀₁	1160	— .538252916 ₁₀₅	— .111445836 ₁₀₆	— .402097313 ₁₀₂
— .763640404 ₁₀₁	1210	— .518168810 ₁₀₅	— .111325719 ₁₀₆	— .401273355 ₁₀₂
— .710157919 ₁₀₁	1260	— .498124963 ₁₀₅	— .111207063 ₁₀₆	— .400486415 ₁₀₂
— .660107100 ₁₀₁	1310	— .478119588 ₁₀₅	— .111089863 ₁₀₆	— .399734078 ₁₀₂
— .613170494 ₁₀₁	1360	— .458151013 ₁₀₅	— .110974113 ₁₀₆	— .399014161 ₁₀₂
— .569068502 ₁₀₁	1410	— .438217667 ₁₀₅	— .110859810 ₁₀₆	— .398324679 ₁₀₂
— .527553909 ₁₀₁	1460	— .418318071 ₁₀₅	— .110746948 ₁₀₆	— .397663827 ₁₀₂
— .507697354 ₁₀₁	1485	— .408380493 ₁₀₅	— .110691057 ₁₀₆	— .397343617 ₁₀₂

Gleichgewicht: * $2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$

LOG Po_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .412737337 ₁₀₂	300	— .108210548 ₁₀₆	— .126629607 ₁₀₆	— .321449543 ₁₀₂
— .373991059 ₁₀₂	350	— .106603169 ₁₀₆	— .126519165 ₁₀₆	— .319598651 ₁₀₂
— .341027575 ₁₀₂	400	— .105013656 ₁₀₆	— .126434669 ₁₀₆	— .318291421 ₁₀₂
— .312639420 ₁₀₂	450	— .103424457 ₁₀₆	— .126377043 ₁₀₆	— .317463150 ₁₀₂
— .287932380 ₁₀₂	500	— .101838318 ₁₀₆	— .126346972 ₁₀₆	— .317058918 ₁₀₂
— .266230226 ₁₀₂	550	— .100253239 ₁₀₆	— .126344976 ₁₀₆	— .317032035 ₁₀₂
— .247012187 ₁₀₂	600	— .986674364 ₁₀₅	— .126371452 ₁₀₆	— .317342683 ₁₀₂
— .229870770 ₁₀₂	650	— .970793075 ₁₀₅	— .126426715 ₁₀₆	— .317956752 ₁₀₂
— .214482599 ₁₀₂	700	— .954874117 ₁₀₅	— .126511101 ₁₀₆	— .318844832 ₁₀₂
— .200587813 ₁₀₂	750	— .938904447 ₁₀₅	— .126624547 ₁₀₆	— .319981455 ₁₀₂
— .197969023 ₁₀₂	760	— .935704633 ₁₀₅	— .126624547 ₁₀₆	— .319981455 ₁₀₂
— .185593198 ₁₀₂	810	— .919669391 ₁₀₅	— .126775048 ₁₀₆	— .321404522 ₁₀₂
— .174296617 ₁₀₂	860	— .903566432 ₁₀₅	— .126917679 ₁₀₆	— .322692285 ₁₀₂
— .163943629 ₁₀₂	910	— .887402214 ₁₀₅	— .127052485 ₁₀₆	— .323856841 ₁₀₂
— .154431400 ₁₀₂	960	— .871244208 ₁₀₅	— .126885691 ₁₀₆	— .322475841 ₁₀₂
— .145672028 ₁₀₂	1010	— .855153429 ₁₀₅	— .126721047 ₁₀₆	— .321166829 ₁₀₂
— .137580228 ₁₀₂	1060	— .839126415 ₁₀₅	— .126558579 ₁₀₆	— .319924513 ₁₀₂
— .130083089 ₁₀₂	1110	— .823159949 ₁₀₅	— .126398312 ₁₀₆	— .318744163 ₁₀₂
— .123117901 ₁₀₂	1160	— .807251039 ₁₀₅	— .126240268 ₁₀₆	— .317621523 ₁₀₂
— .116630456 ₁₀₂	1210	— .791396898 ₁₀₅	— .126084463 ₁₀₆	— .316552757 ₁₀₂
— .110573633 ₁₀₂	1260	— .775594919 ₁₀₅	— .125939915 ₁₀₆	— .315534397 ₁₀₂
— .104906293 ₁₀₂	1310	— .759842668 ₁₀₅	— .125779635 ₁₀₆	— .314563291 ₁₀₂
— .995923528 ₁₀₁	1360	— .744137850 ₁₀₅	— .125630638 ₁₀₆	— .313636576 ₁₀₂
— .946000343 ₁₀₁	1410	— .728478314 ₁₀₅	— .125483932 ₁₀₆	— .312751637 ₁₀₂
— .899012445 ₁₀₁	1460	— .712862032 ₁₀₅	— .125339527 ₁₀₆	— .311906083 ₁₀₂
— .876540212 ₁₀₁	1485	— .705069509 ₁₀₅	— .125268190 ₁₀₆	— .311497382 ₁₀₂

Gleichgewicht: * $4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

LOG Po_2 [atm]	Temperatur [°C]	DGT	DHT	DST
— .292022558 ₁₀₂	300	— .765618187 ₁₀₅	— .111488648 ₁₀₆	— .609543278 ₁₀₂
— .257832978 ₁₀₂	350	— .734966814 ₁₀₅	— .111926162 ₁₀₆	— .616845610 ₁₀₂
— .228589089 ₁₀₂	400	— .703901319 ₁₀₅	— .112525680 ₁₀₆	— .626085415 ₁₀₂
— .203236630 ₁₀₂	450	— .672328469 ₁₀₅	— .112329622 ₁₀₆	— .637114496 ₁₀₂
— .180996237 ₁₀₂	500	— .640162541 ₁₀₅	— .114244486 ₁₀₆	— .649783082 ₁₀₂
— .161279898 ₁₀₂	550	— .607325191 ₁₀₅	— .115375528 ₁₀₆	— .663949079 ₁₀₂
— .143636018 ₁₀₂	600	— .573744878 ₁₀₅	— .116693254 ₁₀₆	— .679481864 ₁₀₂
— .140327530 ₁₀₂	610	— .566950060 ₁₀₅	— .116693254 ₁₀₆	— .679481864 ₁₀₂
— .124974834 ₁₀₂	660	— .533513523 ₁₀₅	— .114709859 ₁₀₆	— .657647455 ₁₀₂
— .119335667 ₁₀₂	680	— .520360574 ₁₀₅	— .114709859 ₁₀₆	— .657647455 ₁₀₂
— .106266358 ₁₀₂	730	— .487683375 ₁₀₅	— .113914667 ₁₀₆	— .649514754 ₁₀₂
— .945203693 ₁₀₁	780	— .455402069 ₁₀₅	— .113122173 ₁₀₆	— .641804054 ₁₀₂
— .838803063 ₁₀₁	830	— .423327750 ₁₀₅	— .113050167 ₁₀₆	— .641136835 ₁₀₂
— .741702559 ₁₀₁	880	— .391291400 ₁₀₅	— .112954411 ₁₀₆	— .640288563 ₁₀₂
— .652758267 ₁₀₁	930	— .359301662 ₁₀₅	— .112834885 ₁₀₆	— .639274473 ₁₀₂
— .571007665 ₁₀₁	980	— .327366494 ₁₀₅	— .112691574 ₁₀₆	— .638107941 ₁₀₂
— .495634896 ₁₀₁	1030	— .295493213 ₁₀₅	— .112524465 ₁₀₆	— .636800799 ₁₀₂
— .425943802 ₁₀₁	1080	— .263688578 ₁₀₅	— .112333547 ₁₀₆	— .635363557 ₁₀₂
— .361336707 ₁₀₁	1130	— .231958863 ₁₀₅	— .112118809 ₁₀₆	— .633805582 ₁₀₂
— .301297522 ₁₀₁	1180	— .200309890 ₁₀₅	— .111880244 ₁₀₆	— .632135274 ₁₀₂
— .245378258 ₁₀₁	1230	— .168747085 ₁₀₅	— .111617844 ₁₀₆	— .630360186 ₁₀₂
— .193188111 ₁₀₁	1280	— .137275511 ₁₀₅	— .111331603 ₁₀₆	— .628487139 ₁₀₂
— .144384585 ₁₀₁	1330	— .105899904 ₁₀₅	— .111021516 ₁₀₆	— .626522307 ₁₀₂
— .986662520	1380	— .746247180 ₁₀₄	— .110687577 ₁₀₆	— .624471300 ₁₀₂

*) Nach TH. ERNST, B. PERDIKATSI u. R. G. SCHWAB (1969).

G. Röntgendiagramme wichtiger Mg-Pyroxene: (Abb. 32—36)

(Goniometeraufnahmen, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, $1^\circ/\text{min}$)

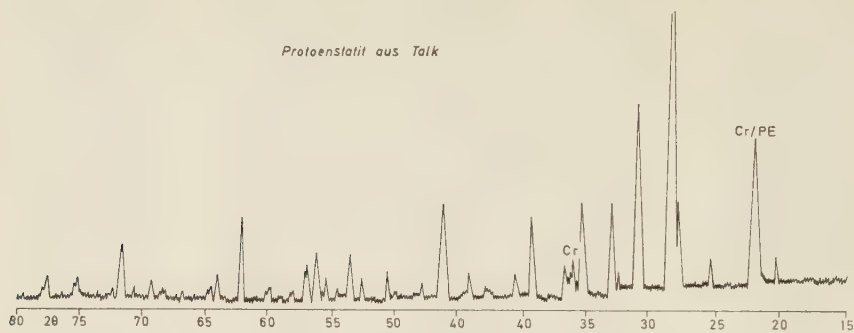


Abb. 32

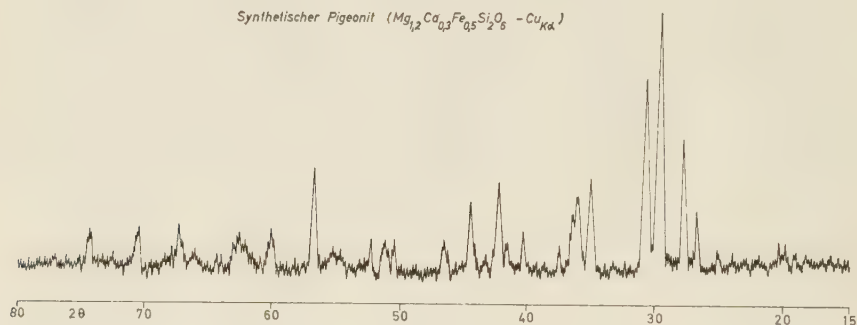


Abb. 33

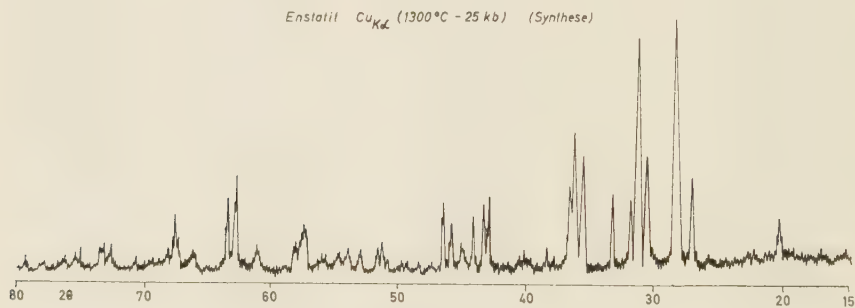


Abb. 34

Abb. 37. Die Beziehungen zwischen der Raumgruppe $C2/c$ und ihren Untergruppen $P2_1/n$ und $P2_1/c$. Bei Symmetrierniedrigung unter Beibehaltung des Nullpunkts resultiert $P2_1/n$, bei gleichzeitiger Verschiebung des Nullpunkts um $(1/4 \ 1/4 \ 0)$ $P2_1/c$.

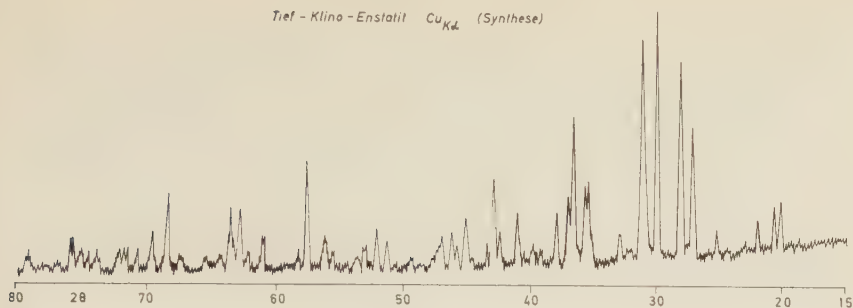


Abb. 35

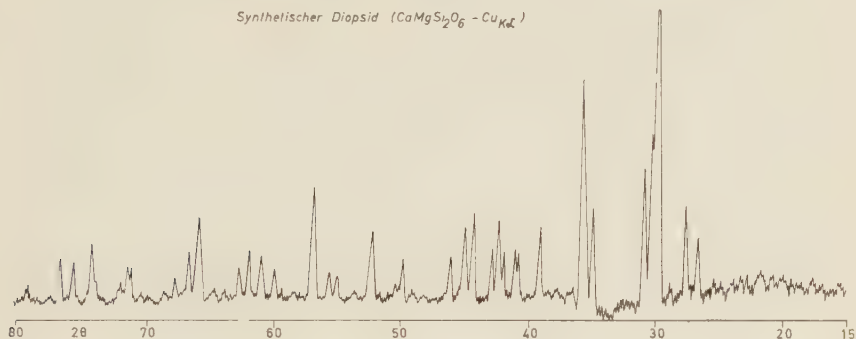


Abb. 36

Beziehungen zwischen den Raumgruppen $C_{2h}^5 - P_{21/n}$ und $C_{2h}^5 - P_{21/c}$

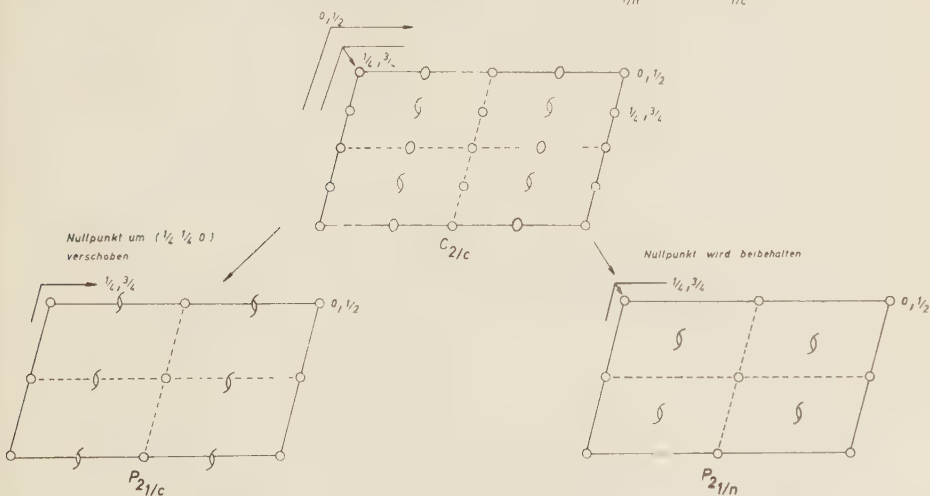


Abb. 37. Legende s. gegenüberliegende Seite

Literatur

- AKIMOTO, S., T. KATURA, Y. SYONE, H. FUJISAWA & E. KOMADA (1965): Polymorphic transitions of pyroxenes FeSiO_3 and CoSiO_3 at high pressures and temperatures. — *J. Geophys. Res.* **70**, 5269—5278.
- ALLEN, E. T., W. P. WHITE, F. E. WRIGHT & E. S. LARSEN (1909): Diopside and its relation to calcium and magnesium metasilicate. — *Amer. J. Sci.* 4th ser. **27**, 1—47.
- ATLAS, L. (1952): The polymorphism of MgSiO_3 and solid state equilibria in the system MgSiO_3 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. — *J. Geol.* **60**, 125—147.
- BABUSKIN, V. L., G. M. MATVEEV & O. P. MCEDLOV-PETROSJAN (1966): Thermodynamik der Silikate. — VEB Verlag für Bauwesen.
- BOWEN, N. L. & J. F. SCHAIRER (1932): The system FeO — SiO_2 . — *Amer. J. Sci.* **24**, 177—213.
- (1935): The system MgO — FeO — SiO_2 . — *Amer. J. Sci.* **29**, 151—217.
- BOWEN, N. L., J. F. SCHAIRER & E. POSNJAK (1933): The system CaO — FeO — SiO_2 . — *Amer. J. Sci.* **26**, 193—284.
- BOYD, F. R. & J. L. ENGLAND (1965): The rhombic enstatite — clinoenstatite inversion. — *Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1964—1965*, 117—120.
- BOYD, F. R. & J. F. SCHAIRER (1964): The system MgSiO_3 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. — *J. Petrol.* **5**, 275—309.
- BROWN, G. M. (1957): Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion. — *East Greenland. Min. Mag.* **31**, 511—543.
- (1967): Experimental Studies on Inversion Relations in natural pigeonitic Pyroxenes. — *Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1966—1967*, 347—353.
- BROWN, W. L. & J. V. SMITH (1963): High-temperature X-ray studies on the polymorphism of MgSiO_3 . — *Z. Krist.* **118**, 186—212.
- BUERGER, M. J. (1951): Crystallographic aspects of phase transformations. In: *Phase Transformations in Solids* (Ed. R. SMOLUCHOWSKI, J. E. MAYER, W. A. WEYL). — John Wiley, 183—211.
- COHEN, L. H., K. ITO & G. C. KENNEDY (1967): Melting and phase relations in an anhydrous basalt to 40 kb. — *Amer. J. Sci.* **265**, 475—518.
- DACHILLE, F. & R. ROY (1960): High-Pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars. — *Nature* **186**, 451 f.
- DALLWITZ, W. B., D. H. GREEN & J. F. THOMPSON (1966): Clinoenstatite in a volcanic rock from the Cape Vogel Area, Papua. — *J. Petrol.* **7**, 375—403.
- EBELMEN (1851): *Ann. de phys. et chem.* **37**, 58. Zit. in Doelter, *Handbuch der Mineralchemie*.
- EITEL, W. (1952): *Thermochemical methods in silicate investigation*. — Rutgers Univ. Press.
- EITEL, W. & H. KEDESDY (1943): Die Metaphase der Entwässerung des Talks. — *Abh. Preuß. Akad. Wiss. Math. Kl.* **5**, 21—36.
- ERNST, TH. (1961): Folgerungen für die Entstehung der Basalte aus dem speziellen Auftreten der Pyroxene in diesen Gesteinen. — *Geol. Rdsch.* **51**, 364—374.
- ERNST, TH., B. PERDIKATIS & R. G. SCHWAB (1969): Die experimentelle Olivinoxidation bei hohen Temperaturen. — In Vorbereitung.
- ERNST, TH. & G. SCHORER (1969): Die Pyroxene des „Maintrapps“, einer Gruppe tholeiitischer Basalte des Vogelsberges. — *N. Jb. Miner. Mh.* **3**, 108—130.
- ERNST, TH. & R. G. SCHWAB (1969): About stability and structural relations of Mg,Fe -metasilicates. — *Physics of the Earth and Planetary Interiors* (im Druck).
- EUGSTER, H. B. (1957): Heterogenous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. — *J. Chem. Phys.* **26**, 1760—1761.
- FOSTER, W. R. (1951): High temperature X-ray-diffraction study of the polymorphism of MgSiO_3 . — *J. Amer. Ceram. Soc.* **34**, 255—259.
- GOOD, W. D. (1962): The heat of formation of silica. — *J. Phys. Chem.* **66**, 380—381.
- GÜSSREGEN, H. (1964): Synthese von Pigeoniten und deren Beziehungen zu den Mg,Fe -Pyroxenen in Gesteinen. — *Beitr. Miner. Petr.* **11**, 1—14.

- HARALDSEN, H. (1930): Beiträge zur Kenntnis der thermischen Umbildung des Talks. — N. Jb. Miner. Beilage Bd. **61** A, 139—164.
- HESS, H. H. (1949): Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes, Part I. — Amer. Min. **34**, 621.
- (1952): Orthopyroxenes of the Bushveld type, ion substitution and changes in unit cell dimensions. — Amer. J. Sci. BOWEN vol., 173—187.
- HIRSCHBERG, A. & R. G. SCHWAB (1969): Unveröff. Ergebnisse.
- HÜTTIG, G. F. (1943): Beitrag zum Handbuch der Katalyse von G. M. SCHWAB, B. VI, 318—577. — Springer, Wien.
- ITO, T. (1950): X-ray studies on polymorphism. S. 187—228. — Maruzen Co., Ltd., Tokyo.
- KELLEY, K. K. (1962): Heats and free energies of formation of anhydrous silicates. — U. S. Bur. Mines Rep. Invest **5901**.
- KENNEDY, G. C. (1948): Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. — Amer. J. Sci. **246**, 529—549.
- KOLTERMANN, M. (1964): Die MgSiO_3 -Modifikationen Enstatit, Protoenstatit, Klinoenstatit. — Tonind.-Ztg. **88**, 121—125 u. 159—166.
- KRÖNERT, W., H. E. SCHWIETE & A. SUCKOW (1964): Das thermische Verhalten von Speckstein und die Stabilität der Magnesiummetasilikat-Modifikationen. — Die Ziegellnd. **17**, 337—350 u. 364—369.
- KUNO, H. (1954): Study of orthopyroxenes from volcanic rocks. — Amer. Min. **39**, 30f.
- (1955): Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. — Amer. Min. **40**, 70f.
- (1966): Review of pyroxene relations in terrestrial rocks in the light of recent experimental works. — Miner. J. **5**, 21—43.
- KUNO, H. & H. H. HESS (1953): Unit cell dimensions of clinoenstatite and pigeonite in relation to other common clinopyroxenes. — Amer. J. Sci. **251**, 741—752.
- KUSHIRO, I. (1967): Synthesis and stability of Iron-Free-Pigeonite in the system MgSiO_3 — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at high pressures. — Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1967—1968, 80—83.
- KUSHIRO, I. & J. F. SCHAIER (1962): New Data on the system Diopside-Forsterite-Silica. — Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1962—1963, 95—103.
- LANGE, P. A. & M. KOLTERMANN, (1966): Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen zur Frage des Umwandungsverhaltens von Enstatit, Protoenstatit und Klinoenstatit. — N. Jb. Miner. Mh. **5**, 153—160.
- LINDEMANN, W. (1951): Darstellung und Kristallstruktur des γ - MgSiO_3 . — Diss. Univ. Erlangen.
- (1956): Zur Darstellung und Kristallstrukturbestimmung des Klinoenstatits. — Geol. Bl. NO-Bayern **6**, 118—119.
- (1961a): Gitterkonstanten, Raumgruppe und Parameterwerte des γ - MgSiO_3 . — Die Naturwissenschaften **11**, 428—429.
- (1961b): Beitrag zur Enstatitstruktur (Verfeinerung der Parameterwerte). — N. Jb. Min. Mh. **10**, 226—233.
- (1961c): Beitrag zur Klärung von Strukturen und Stabilitätsbeziehungen der für die Elektrokeramik wichtigen magnesiumhaltigen Kettensilikate (Mg-Pyroxene). — Sprechsaal **19**, 508—514.
- LINDSLEY, D. H. & J. L. MUNOZ (1968): Ortho-Clino-Inversion in Ferrosilite. — Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1967—1968, 86—88.
- MACCHESNEY, J. B. & A. MUAN (1961): Phase equilibria at liquidus temperatures in the system iron oxide—titanium oxide at low oxygen pressures. — Amer. Min. **46**, 572—582.
- MAJUMDAR, A. J., H. A. MCKINSTY & R. ROY (1964): Thermodynamic parameters of the α - β quartz and α - β cristobalite transitions. — J. Phys. Chem. Solids **25**, 1487—1489.
- MORIMOTO, N. (1959): The structural relations among three polymorphs of MgSiO_3 -enstatite, protoenstatite and clinoenstatite. — Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1957, 249—252.
- MORIMOTO, N., D. E. APPLEMAN & H. T. EVANS JR. (1960): The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite. — Z. Krist. **114**, 120—147.

- MUIR, I. D. (1951): The clinopyroxenes of the Skaergård intrusion, eastern Greenland. — *Min. Mag.* **29**, 690—714.
- MUNOZ, J. L. (1967): Effect of Shearing on Enstatite polymorphism. — *Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb.* 1966—1967, 369—370.
- NAFZIGER, R. H. & A. MUAN (1967): Equilibrium phase composition and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO—FeO—SiO_2 . — *Amer. Min.* **52**, 1364—1385.
- NIESEL, K. & K. J. LEERS (1969): Zur Polymorphie des Magnesiummetasilikates. — *Tonind.-Ztg.* **93**, 129—137.
- OLSEN, E. J. & R. F. MUELLER (1966): Stability of orthopyroxene with respect to pressure, temperature and composition. — *J. Geol.* **74**, 620—625.
- PERROTTA, A. J. & D. A. STEPHENSON (1965): Clinoenstatite: High-low inversion, *Science* **148**, 1090—1091.
- POLDERVAART, A. & H. H. HESS (1951): Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. — *J. Geol.* **59**, 472f.
- RAO, C. N. R. & K. J. RAO (1967): Phase transformation in solids in progress in solid state chemistry. Vol. 4. Ed. H. REISS. — Pergamon Press, 131—185.
- RICHARDSON, F. D. & C. B. ALCOCK (1959): Kapitel „chemical equilibria“ in physico-chemical measurements at high temperatures. Ed. J. O'M. BOCKRIS, J. L. WHITE, J. D. MACKENZIE. — London, 135—170.
- ROSSINI, F. D., D. D. WAGMAN et al. (1952): Selected values of chemical thermodynamic properties. — Washington.
- SARVER, J. F. & F. A. HUMMEL (1962): Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs. — *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 152—156.
- SCHRÖCKE, H. & A. TRUMM (1968): Über die Bestimmung thermodynamischer Parameter kristalliner oxidischer Mischphasen mittels Sauerstoffdruckmessung. — *N. Jb. Miner. Abh.* **109**, 1—24.
- SCHÜLLER, K. H. (1963): Die Kristallmodifikationen des MgSiO_3 und ihre Stabilitätsbeziehungen. — *Stemag-Nachr.* **37**, 995—1002.
- SCHUHMANN JR., R., R. G. POWELL & E. J. MICHAEL (1953): Constitution of the $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system at slag-making temperatures. — *AIME Trans* **197**, 1097—1104.
- SCHWAB, R. G. (1966): Über die Stabilität und die Strukturbeziehungen der Mg, Fe, Ni -Metasilikate. — *Diss. Univ. Erlangen-Nürnberg*.
- (1967): Die Bedeutung und die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdruckes bei der Synthese und Untersuchung Fe^{2+} -haltiger Silikate. — *N. Jb. Miner. Mh.* 7/8, 244—254.
- (1968): Das System $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{—MgNiSi}_2\text{O}_6$. — *N. Jb. Miner. Mh.* 10, 337—350.
- SCHWIETE, H. E. & G. ZIEGLER (1958): *Ber. DKG* **35**, 193—204.
- SCLAR, C. B., L. C. CARRISON & C. M. SCHWARTZ (1964): High pressure stability fields of clinoenstatite, and the orthoenstatite — clinoenstatite transition. — *Trans. Amer. Geophys. Union* **45**, 121.
- SMITH, J. V. (1959): The crystal structure of protoenstatite MgSiO_3 . — *Acta cryst* **12**, 515—519.
- SOSMANN, R. B. & J. C. HOSTETTER (1915): The reduction of iron oxides by platinum, with a note on the magnetic susceptibility of iron-bearing platinum. — *J. Wash. Acad. Sci.* **5**, 293—303.
- STARKEY, J. (1968): The geometry of kink bands in crystals. — *Contr. Miner. Petr.* **19**, 133—141.
- STEPHENSON, D. A., C. B. SCLAR & J. V. SMITH (1966): Unit cell volumes of synthetic orthoenstatite and low clinoenstatite. — *Miner. Mag.* **35**, 838—846.
- STRENS, R. G. J. (1967): Symmetry-entropy-volume relationships in polymorphism. — *Miner. Mag.* **36**, 565—577.
- THILO, E. (1937): VII. Mitt. Über das bei der therm. Zersetzung von Talk entstehende Mg -metasilikat. — *Ber. DKG* **70**, 2373—2381.
- TORKAR, K. (1961): Zur Thermodynamik fester Stoffe. — *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 400—408.
- TROMMSDORF, V. & H. R. WENK (1968): Terrestrial metamorphic clinoenstatite in kinks of bronzite crystals. — *Contr. Miner. Petr.* **19**, 158—168.

- TURNOCK, A. C. (1962): Preliminary results on melting relations of synthetic pyroxenes on the Diopside-Hedenbergite Join. — *Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1961 — 1962*, 81—82.
- UBBELOHDE, A. R. (1961): Thermodynamic and structural aspects of allotropic transitions, *Reactivity of Solids*. — Elsevier, Amsterdam, 249—256.
- VERHOOGEN, J. (1951): The chemical potential of a stressed solid. — *Trans. Amer. Geophys. Union* **32**, 251—258.
- VERMA, AJIT RAM & P. KRISHNA (1966): Polymorphism and polytypism in crystals. — John Wiley & Sons, New York-London-Sydney.
- WARREN, B. E. & D. J. MODEL (1930): The structure of enstatite MgSiO_3 . — *Z. Krist.* **75**, 1—14.
- WIETZEL, R. (1921): *Z. anorg. Chem.* **11/16** S. 83 ff. S. a. W. EITEL (1952), *Thermochemical, methods in silicate investigation*, § 87—89.
- WISE, S. S., J. L. MARGRAVE, H. M. FEDER & W. N. HUBBARD (1962): The heat of formation of silica and silica tetrafluoride. — *J. Phys. Chem.* **66**, 381.
- YASUNO, F. (1960): Deterioration of Steatite bodies in the light of the equilibrium diagram of the system $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — *J. Ceram. Assoc. Japan* **68**, 49—62.
- YODER JR., H. S. & C. E. TILLEY (1962): Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. — *J. Petrol.* **3**, 342—532.
- YODER JR., H. S., C. E. TILLEY & J. F. SCHAIRER (1963): Pyroxenes and associated minerals in the crust and mantle. — *Ann. Rep. Geophys. Lab. Yearb. 1962 — 1963*, 84—95.

Anschrift des Verfassers:

Dr. ROLAND G. SCHWAB, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, 852 Erlangen, Schloßgarten 5.

Lebenslauf

- 27.12.1938 : geboren in Altenberg/Nbg. als Sohn des Fabrikanten Paul Schwab und seiner Ehefrau Margarete, geb. Scheidig. Konfession: ev.-luth.
- 1944-1948 : Besuch der Volksschule in Altenberg
- 1958 : Besuch des Humanistischen Gymnasiums in Fürth
- Juni 1958 : Reifeprüfung am Hum. Gymnasium
- 1.10.1958 -
- 31.3.1960 : Wehrdienst bei der Bundesmarine
- März 1960 : Seeoffiziers-Hauptprüfung an der Marineschule Flensburg-Mürwik
- ab Mai 1960 : Studium der Chemie an der Universität Erlangen
- Juli 1962 : Diplom-Vorprüfung für Chemiker
- Mai 1964 : Diplom-Hauptprüfung für Chemiker
- ab SS 1964 : Bearbeitung einer Dissertation bei Prof. Dr. Th. Ernst; Wissenschaftlicher Assistent am Mineralogischen Institut
- Juli 1966 : Promotion über das Thema: "Über die Stabilität und die Strukturbeziehungen der Mg, Fe, Ni-Metasilikate"
- seit 1967 : Lehrbeauftragter an der Universität Erlangen-Nürnberg
- 3.12.1969 : Erhalt der *venia legendi* für die Fachgebiete Mineralogie und Petrologie einschließlich Geochemie. Thema der Habilitationsschrift: "Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - FeSiO_3 "
- 23.7.1970 : Ernennung zum Oberassistenten am Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
- seit Aug. 64 : verheiratet, zwei Kinder

